THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

CHIMIE ET ELECTROCHIMIE MINERALE

par

Bernard LE GORREC

MECANISME DU DEPOT CATHODIQUE DU NICKEL

Soutenue le 21 Janvier 1972 devant la commission d'examen

M. J. BESSON — President

Mme. M.J. BARBIER
M. J. GUITTON
M. J.C. SOHM
— Examinateurs

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

CHIMIE ET ELECTROCHIMIE MINERALE

par

Bernard LE GORREC

MECANISME DU DEPOT CATHODIQUE DU NICKEL

Soutenue le 21 Janvier 1972 devant la commission d'examen

M. J. BESSON		President
Mme. M.J. BARBIER	)	Examinateurs
M. J. GUITTON	)	
M. J.C. SOHM	)	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-rhino-laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHEFF Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique

MM. DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques pures
GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GERBER Robert	Mathématiques pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
MASSEPORT Jean	Géographie
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du solide
OZENDA Paul	Botanique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique
ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
SANTON Lucien	Mécanique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SILBERT Robert	Mécanique des fluides
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLAND François	Zoologie
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique

Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M. VERAIN André	Physique
Mme VEYRET Germaine	Géographie
MM. VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES :

MM. BULLEMER Bernhard	Physique
RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM. AUBERT Guy	Physique
BEAUDOING André	Pédiatrie
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GIDON Paul	Géologie et minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
JANIN Bernard	Géographie
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
M. VALENTIN Jacques	Physique nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES :

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMEAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique

MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végètale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES :

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES :

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 15 juin 1971

à mes parents

à ma femme

à mon fils

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans les laboratoires de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'ELECTROCHIMIE ET D'ELECTROMETALLURGIE DE GRENOBLE.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BESSON, alors directeur de l'Ecole qui m'a accueilli avec bienveillance dans son laboratoire et m'a aidé de ses conseils et m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je suis heureux d'apporter ici à Monsieur J. GUITTON, Maitre de Conférence, pour la confiance qu'il a toujours su me témoigner et l'ardeur avec laquelle il a dirigé ce travail, le témoignage de ma profonde gratitude et de mon attachement très sincère.

Je remercie vivement Madame M.J. BARBIER, Professeur, et Monsieur J.C. SOHM, Maitre de Conférence, qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury.

Je tiens à remercier tous mes camarades de laboratoire qui ont su créer et maintenir une atmosphère cordiale et qui m'ont toujours apporté aide et réconfort.

Madame CHATAGNON, Madame SEAUME et Monsieur PALLOIX ont apporté à la réalisation du présent mémoire une contribution importante et je tiens à les en remercier vivement.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

I - ETUDE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DU NICKEL PAR LA METHODE DU DISQUE TOURNANT 3

1, 1. - PRINCIPE ET UTILISATIONS DE LA METHODE DU DISQUE TOURNANT 3

1, 2. - CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE PAR ELECTRODE TOURNANTE DE LA REDUCTION SIMULTANEE DES IONS H^+ ET Ni^{2+} 4

1, 3. - ETUDE DES COURBES $I_c = f(e)$ DE REDUCTION CATHODIQUE DE L'ION H^+ 4

1, 4. - ETUDE DES COURBES $I_c = f(e)$ DE REDUCTION SIMULTANEE DES IONS H^+ et Ni^{2+} 5

1, 41. - Evolution des courbes $I_c = f(e)$ en fonction de la concentration de l'ion nickel 6

1, 42. - Etude coulométrique de la quantité de nickel déposé potentiostatiquement à la tension de e = -1000mV/ECS 6

1, 43. - Interprétation des résultats 7

1, 5. - CONFIRMATION EXPERIMENTALE DES HYPOTHESES 9

II - ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HYDROGENE SUR UNE CATHODE DE NICKEL PAR VOLTAMMETRIE LINEAIRE 11

Pages

2, 1. - CHOIX D'UNE METHODE D'ETUDE 11

2, 11. - Méthodes physiques 11

2, 12. - Méthodes électrochimiques 11

2, 2. - PRINCIPE DE LA VOLTAMMETRIE LINEAIRE 12

2, 3. - ETUDE DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU NICKEL 13

2, 31. - Conditions expérimentales 13

2, 32. - Résultats expérimentaux 14

2, 4. - ETUDE DE LA COURBE VOLTAMMETRIQUE DE POLARISATION CATHODIQUE DE L'ION H^+ SUR CATHODE DE NICKEL 15

2, 5. - MODIFICATIONS DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU NICKEL UTILISE COMME CATHODE 16

2, 6. - ANALYSE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS PAR VOLTAMMETRIE 17

III - ETUDE PAR CHRONOPOTENTIOMETRIE DE LA REDUCTION DES IONS H^+ ET Ni^{2+} 20

3, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE 20

3, 2. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - CHOIX DE L'ELECTROLYTE SUPPORT 20

3, 3. - ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DE LA DECHARGE DES IONS H^+ ET Ni^{2+} 21

3, 41. - Conditions expérimentales 21

3, 42. - Résultats expérimentaux et interprétation 21

Pages

A N N E X E I 25

ETUDE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'ION H^+ EN MILIEU SULFURIQUE 25

a) Conditions expérimentales 26

b) Résultats expérimentaux et interprétation 26

c) Détermination de $\bar{D}_{H^+}$ en fonction de D_{H^+} et $D_{HSO_4^-}$ 27

A N N E X E II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 31

I - MONTAGES EXPERIMENTAUX COMMUNS A L'ENSEMBLE DES METHODES MISES EN OEUVRES 31

a) Montage électrique 33

b) Ensemble électrochimique 33

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DISPOSITIFS PARTICULIERS 34

a) Purification des électrolytes 34

b) Traitement et mesures de la surface des électrodes 34

c) L'électrode tournante 35

C O N C L U S I O N 37

B I B L I O G R A P H I E

I N T R O D U C T I O N

Depuis sa découverte en 1843 par BOETTGER[1], la technique du dépôt électrolytique du nickel a fait l'objet de nombreuses études empiriques. Cependant, les recherches fondamentales qui permettent d'accéder au mécanisme de réduction de l'ion Ni^{2+} sont restées peu nombreuses en raison même de la complexité du phénomène.

En effet, lorsque l'on effectue un dépôt de nickel à partir d'un bain de nickelage de type industriel, le dépôt du métal s'accompagne toujours d'un dégagement d'hydrogène consécutif à la réduction cathodique de l'ion H^+. Le courant qui traverse la cellule dépend donc à la fois de la réduction des ions H^+ et Ni^{2+}.

Or, d'une manière générale, la cinétique des phénomènes de codécharge ionique à l'électrode est mal connue et seules quelques rares études théoriques ont été consacrées à ce problème. Ceci explique que le mécanisme du dépôt électrochimique du nickel ait été relativement peu étudié et qu'il reste très discuté.

Dans le présent mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier le mécanisme de la réduction simultanée des ions H^+ et Ni^{2+} lors du dépôt cathodique du nickel. Les bains de nickelage employés dans l'industrie sont, par les nombreux réactants qu'ils contiennent, peu compatibles avec une étude fondamentale. Aussi, avons-nous utilisé des solutions qui contiennent, dans un électrolyte support concentré, les ions H^+ et Ni^{2+} a des concentrations qui correspondent aux conditions d'utilisation des méthodes électrochimiques classiques.

Dans un premier chapitre, nous utiliserons la méthode dite de l'électrode tournante, pour tracer les courbes de pola-

risation relatives à la réduction cathodique de l'ion H^+ seul en solution. Cette étude a pour but la détermination des conditions qui permettent de fixer, devant l'électrode, la concentration de l'ion H^+ à une valeur proche de celle de la solution : dans ces conditions, en effet, on pourra admettre que la diffusion ne limite plus la cinétique de décharge de cet ion et le courant correspondant à sa réduction sera ainsi parfaitement déterminé. L'ion Ni^{2+} étant alors présent dans la solution, nous étudierons parallèlement, la quantité de nickel déposée et l'influence de la présence de cet ion sur les courbes de polarisation cathodique de l'ion H^+. Les résultats obtenus nous conduiront à proposer un mécanisme de réduction de l'ion nickel.

Dans un deuxième chapitre, nous étudierons par voltammétrie, les différentes formes d'hydrogènes produites à la surface d'une électrode de nickel lors de la réduction de l'ion H^+.

Dans un troisième chapitre, les résultats précédemment obtenus nous permettront de préciser, au cours d'une étude chronopotentiométrique du dépôt du nickel, quelle forme hydrogénée peut intervenir dans la décharge du nickel.

En annexe, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude chronopotentiométrique de l'ion H^+ en milieu Na_2SO_4. Celle-ci justifie le choix d'un chlorure alcalin comme électrolyte support pour les études chronopotentiométriques effectuée au troisième chapitre (annexe I). A la suite de cette étude seront rassemblées toutes les indications qui concernent les techniques expérimentales utilisées (annexe II).

I - ETUDE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE DU NICKEL PAR LA METHODE DU DISQUE TOURNANT

La méthode du disque tournant[2] a été utilisée, en particulier, pour l'étude de la cinétique du dépôt électrolytique du nickel, par WIART[3] et par DORSH[4]. Cependant, les conditions expérimentales employées par ces auteurs nécessitent des hypothèses préalables non vérifiées. WIART utilise un bain de WATTS (fortement concentré en ions Ni^{2+}) à pH faiblement acide et il néglige le courant d'hydrogène. DORSH, à partir d'électrolytes semblables, détermine le courant partiel de nickel par analyse coulométrique, ce qui n'est possible que si les réductions des deux ions Ni^{2+} et H^{+} sont indépendantes à l'électrode.

En utilisant la même méthode, nous avons étudié le dépôt électrolytique du nickel à partir de solutions qui contiennent, dans un électrolyte support concentré, les espèces Ni^{2+} et H^{+} à des concentrations comparables. Nous nous intéresserons tout d'abord à la courbe de polarisation cathodique de l'ion H^{+} seul en solution, puis à celle correspondant à la réduction simultanée des deux ions.

1, 1. - PRINCIPE ET UTILISATION DE LA METHODE DU DISQUE TOURNANT

Cette méthode, issue de l'étude dynamique des fluides, a été proposée pour la première fois en 1947 par LEWICH[5]. Elle permet de fixer l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de l'électrode. Elle présente deux utilisations principales :

- aux faibles vitesses de rotation de l'électrode, on peut la considérer comme une polarographie sur électrode solide. Elle présente alors toutes les applications de la polarographie classique ;

- pour des vitesses plus fortes, elle conduit, si le processus électrochimique étudié n'est pas trop rapide, à des courbes e = f(i) qui aux faibles polarisations deviennent indépendantes de la vitesse de rotation du disque tournant. On peut alors considérer que, dans cette zone, la vitesse de l'étape de transfert de charge à l'électrode n'est plus limitée par la diffusion de l'espèce étudiée.

1, 2. - CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE PAR ELECTRODE TOURNANTE DE LA REACTION SIMULTANEE DES IONS H^+ ET Ni^{2+}

Le dépôt du nickel est toujours accompagné d'un dégagement d'hydrogène consécutif à la réduction cathodique de l'ion H^+. Le courant qui traverse la cellule d'électrolyse est la somme de deux courants partiels i_{H^+} et $i_{Ni^{2+}}$. C'est pourquoi, nous avons tout d'abord étudié la courbe $I_c = f(e)$ de réduction de l'ion H^+ seul en solution afin de déterminer les conditions expérimentales pour lesquelles la concentration de cet ion se maintient à l'électrode à une valeur proche de celle de $|H^+|_o$ de la solution. Dans ces conditions, le courant i_{H^+} est alors parfaitement déterminé et en admettant l'indépendance des deux courants il est possible de connaitre le courant partiel de nickel lorsque les ions H^+ et Ni^{2+} sont tous les deux présents en solution.

Nous opérons sur une électrode tournante de nickel dans une solution chlorhydrique de chlorure de potassium 1 M.

1, 3. - ETUDE DES COURBES $I_c = f(e)$ DE REDUCTION CATHODIQUE DE L'ION H^+

Dans cette étude nous avons fait varier deux paramètres : la concentration $|H^+|_o$ et la vitesse de rotation du disque de nickel. Les courbes $I_c = f(e)$ de réduction de l'ion H^+ corres-

pondent à la variation de la concentration de cet ion, c'est-à-dire du pH à l'interface électrode-solution. Elles présentent aux faibles vitesses de rotation Ω du disque un palier d'intensité limite (figure 1). Cette intensité limite varie linéairement avec la concentration $|H^+|_o$.

Lorsqu'on augmente la concentration $|H^+|_o$ de l'ion H^+ en solution, la polarisation nécessaire à l'obtention du palier d'intensité est plus forte. Le pH interfacial reste donc acide sur une plus grande étendue de tension. C'est pourquoi nous avons été conduits à utiliser pour $|H^+|_o$ la valeur la plus élevée compatible avec la concentration de l'électrolyte support. Ce dernier étant du KCl 1 M, nous avons choisi $|H^+|_o = 10^{-2}$ ion $g.l^{-1}$.

Nous avons alors étudié, pour cette concentration, la variation des courbes $I_c = f(e)$ de réduction de l'ion H^+ en fonction de la vitesse de rotation Ω de l'électrode. Lorsque cette vitesse augmente, on observe (figure 2) que l'intensité est indépendante de cette vitesse jusqu'à des tensions de plus en plus négatives. On peut alors considérer que dans cette zone de tension, et pour la concentration choisie $|H^+|_o = 10^{-2}$M, la vitesse de décharge des ions H^+ n'est pas limitée par leur diffusion. La concentration en ions H^+ à l'interface est alors sensiblement égale à celle de l'électrolyte.

La vitesse de l'électrode est fixée pour la suite des expériences à 2.000 tours mn^{-1}.

1, 4. - ETUDE DES COURBES $I_c = f(e)$ DE REDUCTION SIMULTANEE DES IONS H^+ ET Ni^{2+}

Les expériences précédentes ayant conduit à fixer la vitesse de rotation du disque tournant ainsi que la concentration $|H^+|_o$ du bain, nous nous proposons maintenant d'étudier, pour des électrolytes de même type, l'influence de la présence d'ions Ni^{2+} sur les courbes de réduction de l'ion H^+.

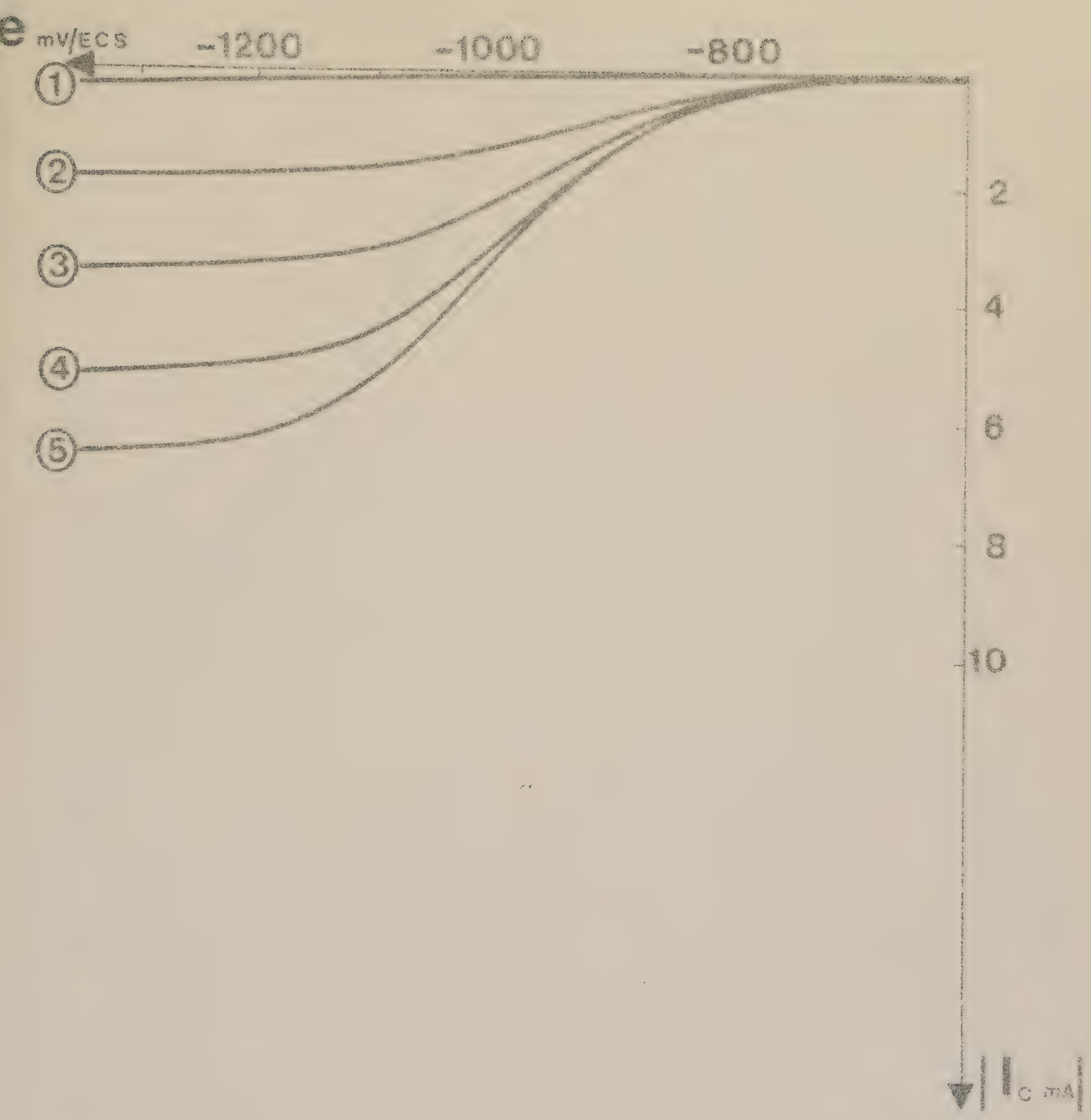


Fig. 1 Courbes de polarisation correspondant à la réduction cathodique de l'ion H^+ sur disque tournant en nickel $s = 0{,}51 cm^2$; electrolyte KCL M ; Ω = 100 tr. mn

① $|H^+|_0 = 10^{-3}$ mole . l^{-1}
② $|H^+|_0 = 0{,}5 . 10^{-2}$ ..
③ $|H^+|_0 = 10^{-2}$ ..
④ $|H^+|_0 = 1{,}5 . 10^{-2}$ ..
⑤ $|H^+|_0 = 2 . 10^{-2}$ ..

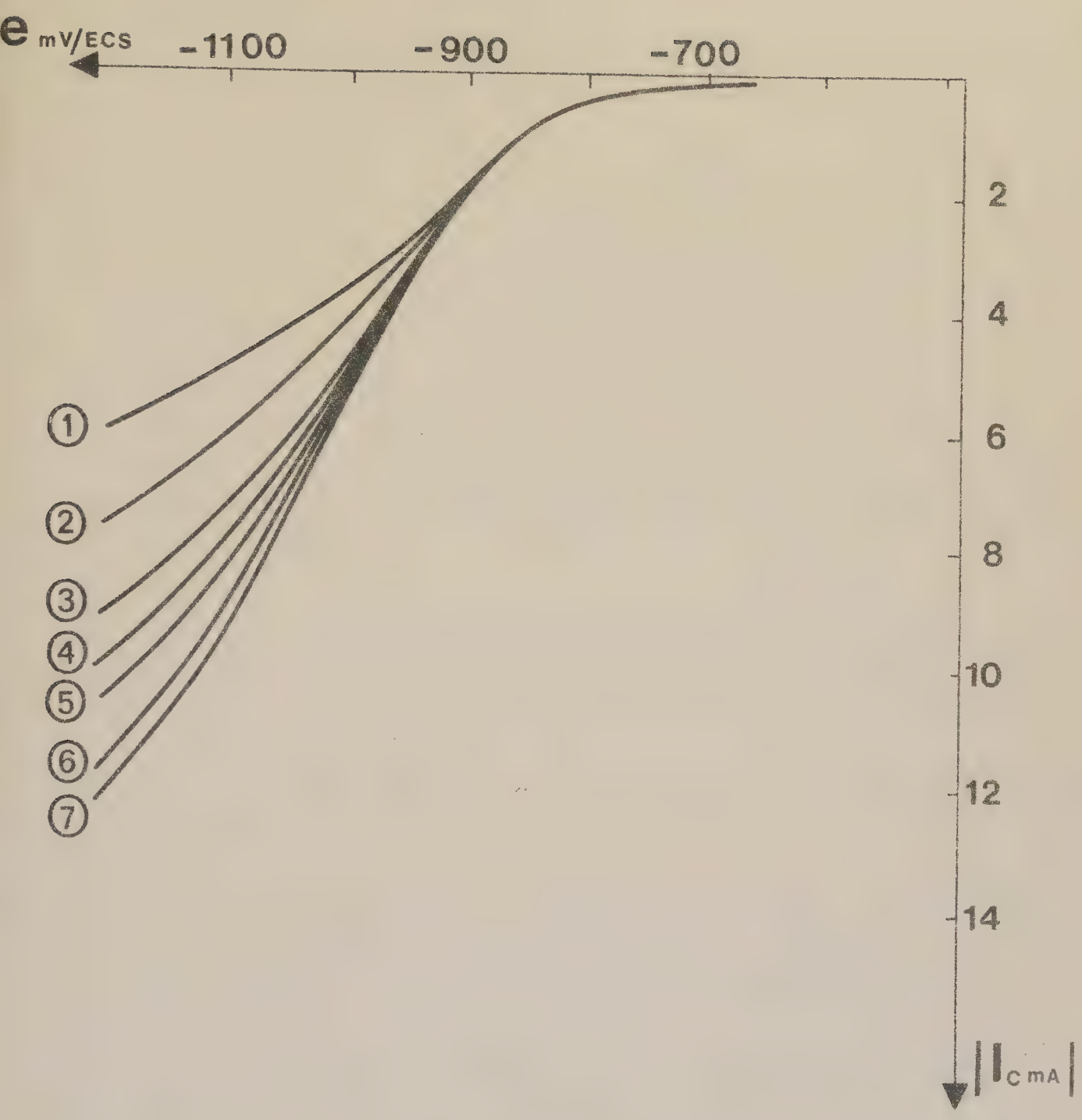


Fig.2 Courbes de polarisation correspondant à la réduction cathodique de l'ion H^+ sur disque tournant en nickel $s = 0{,}51\ cm^2$; electrolyte KCL M ; $|H^+|_0 = 10^{-2}$ mole.l^{-1}.

① Ω = 160 tr.mn
② Ω = 320 ..
③ Ω = 640 ..
④ Ω = 750 ..
⑤ Ω = 940 tr.mn
⑥ Ω = 1520 ..
⑦ Ω = 2000 ..

1, 41. - Evolution des courbes $I_c = f(e)$ en fonction de la concentration de l'ion nickel.

Lorsque l'électrolyte contient des ions Ni^{2+} aux concentrations $|Ni^{2+}|_o$ = 0, 2,5 10^{-2}, 5.10^{-2}, 12,5 10^{-2} mole.l^{-1}, on observe, aux fortes polarisations (figure 3) (pour lesquelles la vitesse de décharge des ions H^+ est limitée par leur diffusion), que l'intensité I_c croît avec la concentration $|Ni^{2+}|_o$. Par contre, aux faibles polarisations, l'intensité reste indépendante de cette concentration et égale à celle obtenue par la seule décharge des ions H^+. Dans cette zone où la diffusion ne limite pas la vitesse de décharge de l'ion H^+, nous avons effectué une analyse coulométrique pour déterminer la quantité de nickel déposée.

1, 42. - Etude coulométrique de la quantité de nickel déposée potentiostatiquement à la tension de e = -1000 mV/ECS.

Pour cette étude, nous avons utilisé un disque tournant en cuivre.

La tension de l'électrode est fixée à -1000 mV/ECS et la quantité d'électricité traversant la cellule est enregistrée à l'aide d'un intégrateur électronique (IG4 Tacussel).

Après une évolution très rapide de l'intensité qui doit correspondre à la formation de la première couche de nickel, celle-ci se stabilise à une valeur qui est indépendante de la concentration de l'ion métallique présent dans l'électrolyte.

Lorsque la quantité d'électricité qui a traversé la cellule est égale à deux coulombs, l'électrolyse est arrêtée. L'électrode est abondamment rincée et le nickel déposé est mis en solution par attaque nitrique puis dosé par absorption atomique sur Techtron A.A.5.

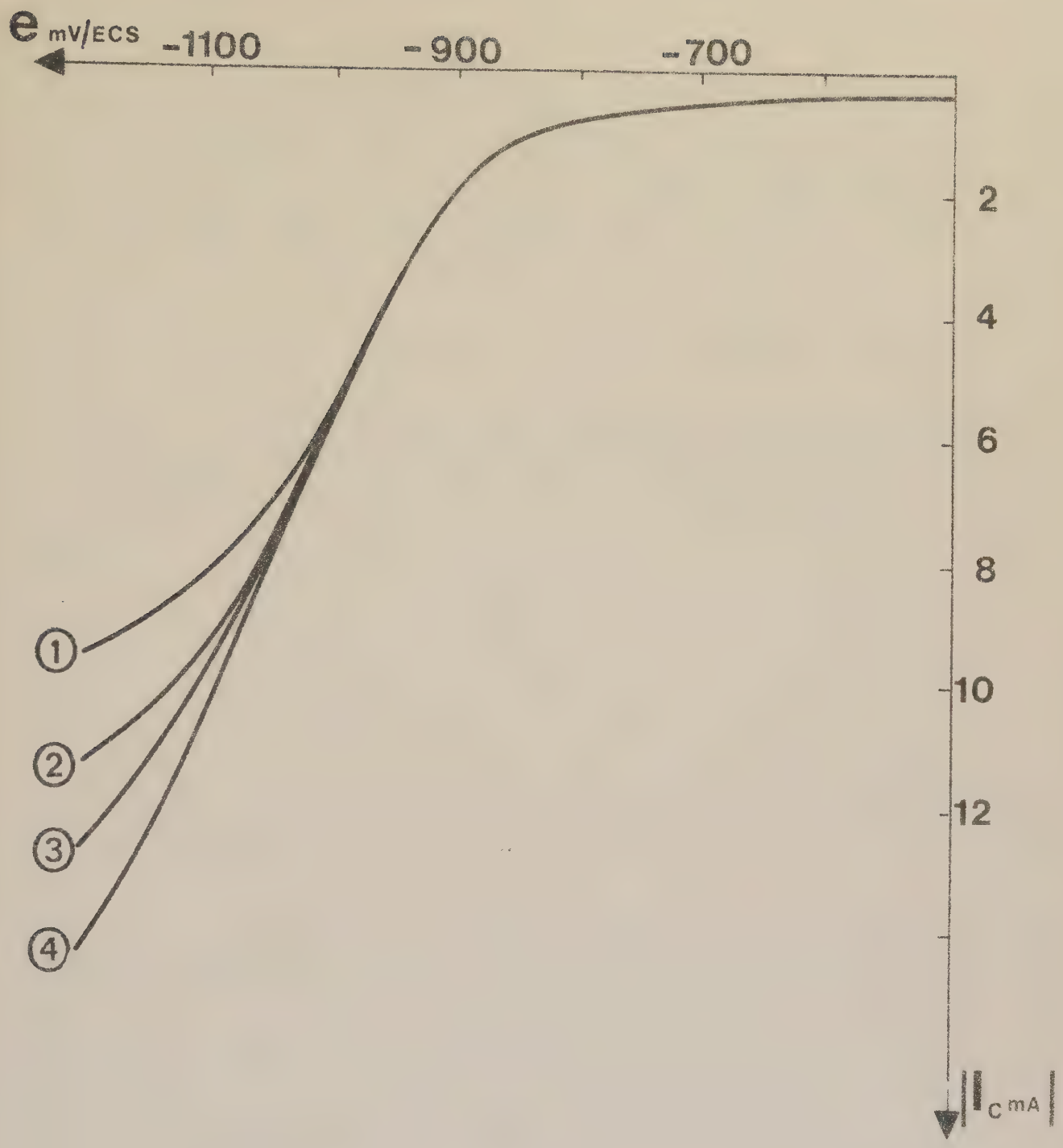


Fig. 3 Courbes de polarisation correspondant au dépot cathodique du nickel sur disque tournant en nickel s= 0.51 cm ; electrolyte KCL M ; $H^+ = 10^{-2}$ mole.l^{-1} Ω = 2000 tr.mn

① $|Ni^{2+}|_0 = 0$
② $|Ni^{2+}|_0 = 2{,}5\ 10$ mole.l^{-1}
③ $|Ni^{2+}|_0 = 5\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
④ $|Ni^{2+}|_0 = 12{,}5\ 10^{-2}$ ..

Les résultats obtenus (figure 4) montrent que la quantité de nickel déposé est une fonction linéaire de la concentration $|Ni^{2+}|_o$, et, pour la concentration la plus forte que nous avons utilisée, elle représente jusqu'à 75 % de la quantité totale d'électricité employée lors de l'électrolyse.

1, 43. - Interprétation des résultats.

L'ensemble de ces résultats ne peut s'interpréter à partir des mécanismes réactionnels proposés dans la littérature. En effet, pour WIART le nickel se déposerait selon le schéma :

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftarrows NiOH^+ + H^+$$

$$NiOH^+ + e^- \rightarrow NiOH_{ads}$$

$$NiOH_{ads} + NiOH^+ + 3e^- \rightarrow 2Ni + 2OH^-$$

Ce mécanisme ne fait pas intervenir la décharge de l'ion H^+. Et l'auteur considère que les décharges des ions H^+ et Ni^{2+} sont indépendantes.

MATULIS et SLISYS[6] proposent, quant à eux, un mécanisme différent :

$$Ni^{2+} + OH^- \rightleftarrows NiOH^+$$

$$NiOH^+ + e^- \rightarrow NiOH_{ads}$$

$$H_3O^+ + e^- \rightleftarrows H_{ads} + H_2O$$

$$NiOH_{ads} + H_{ads} \rightarrow Ni + H_2O$$

Ce mécanisme est repris par PIATTI et ses collaborateurs[7] sous une forme voisine :

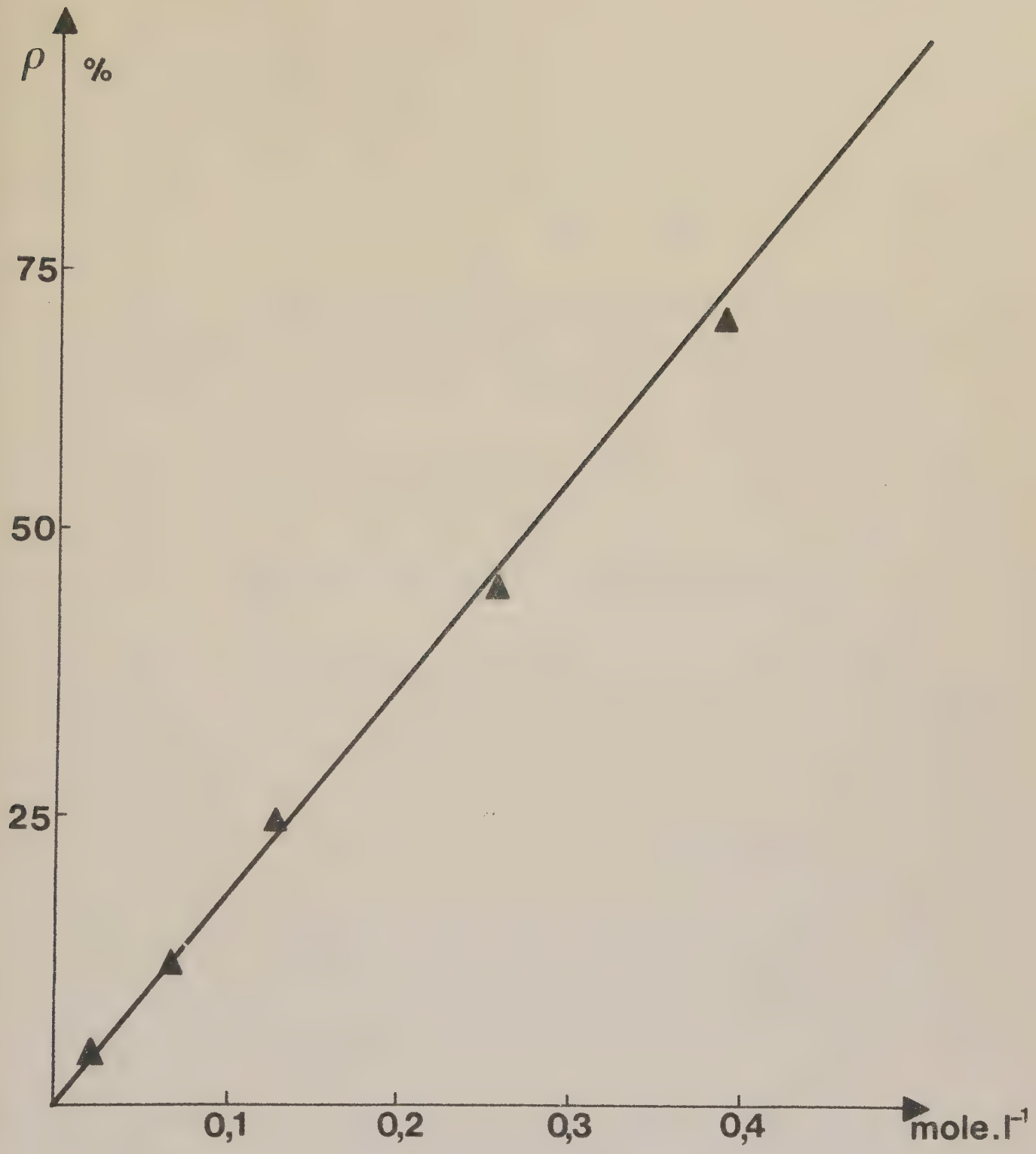


Fig.4 Rendement coulometrique en nickel dépose
(electrolyte KCL M ; $|H^+|_0 = 10^{-2}$ mole.l^{-1})

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftarrows NiOH^+ + H^+$$

$$NiOH^+ + e^- \rightarrow Ni(OH)_{ads}$$

$$Ni(OH)_{ads} + H^+ + e^- \rightleftarrows Ni + H_2O$$

Quant à HEUSLER[8], il introduit un mécanisme de dépôt cathodique des métaux du groupe du fer calqué sur son mécanisme catalytique de dissolution anodique :

$$Me_{aq}^{2+} + OH^- \rightleftarrows MeOH^+ + aq$$

$$MeOH^+ + e^- \rightleftarrows MeOH_{ads}$$

$$MeOH_{ads} + MeOH^+ + 2e^- \rightarrow MeOH_{ads} + Me + OH^-$$

Tous ces schémas cinétiques font intervenir la décharge à la cathode de l'ion nickel. Ils ne s'expliquent que dans la mesure où l'intensité augmente avec la concentration du nickel en solution, ce qui est contraire à nos observations. En effet, nos expériences qui correspondent à $(H^+)_{électrode} = H^+_o$, montrent que le courant total qui traverse la cellule reste indépendant de la concentration $|Ni^{2+}|_o$. En outre, la quantité de nickel déposé varie linéairement avec la concentration de l'ion nickel en solution et elle représente, dans nos conditions d'expériences jusqu'à 75 % de la quantité totale d'électricité utilisée lors de l'électrolyse.

Ces résultats ne peuvent être interprétés qu'en admettant que le dépôt du nickel s'effectue par un processus chimique secondaire à partir d'hydrogène préalablement formé par réduction électrochimique de l'ion H^+. Le bilan de chacune des étapes correspondant à de telles hypothèses peut s'écrire :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$H_2 + Ni^{2+} \rightarrow Ni + 2H^+$$

Ce mécanisme autocatalytique explique en outre la variation de l'intensité en fonction de la concentration en Ni^{2+}, lorsque la diffusion limite la concentration en H^+ à l'électrode.

1, 5. - Confirmation expérimentale des hypothèses

Afin de confirmer nos résultats, nous avons repris le même type d'expériences en utilisant tout d'abord comme électrolytes des solutions molaires de KCl, à pH 5 contenant de l'acide borique. On remarquera que cet acide, dont le pk_1 est 9,2 ne constitue pas un véritable tampon qui fixerait le pH de la solution. Il ne fait que limiter les variations de la concentration en H^+ à l'interface électrode-solution.

Les courbes $I_c = f(e)$ obtenues montrent alors (figure 6), qu'à tension imposée, l'intensité est une fonction croissante de la concentration $|Ni^{2+}|_o$.

Nous avons utilisé ensuite une solution molaire de KCl tamponnée par le mélange CH_3COOH, CH_3COOK M/2. En l'absence d'ions Ni^{2+} les courbes $I_c = f(e)$ varient peu avec la vitesse de rotation du disque tournant. Ce tampon semble donc fixer la concentration H^+ interfaciale à une valeur voisine de celle du bain. Dans ces conditions, nous n'avons pas constaté, à tension imposée, une quelconque variation de l'intensité en fonction de la concentration $|Ni^{2+}|_o$ (figure 7).

L'ensemble de ces observations confirme nos hypothèses. Cependant, le schéma proposé n'est qu'un bilan et il ne nous permet pas de préciser :

- à partir de quelle forme d'hydrogène a lieu la réduction de l'ion Ni^{2+} ;

- si la réaction de réduction est précédée, comme le pensent de nombreux auteurs, d'une réaction chimique conduisant à l'ion $NiOH^+$.

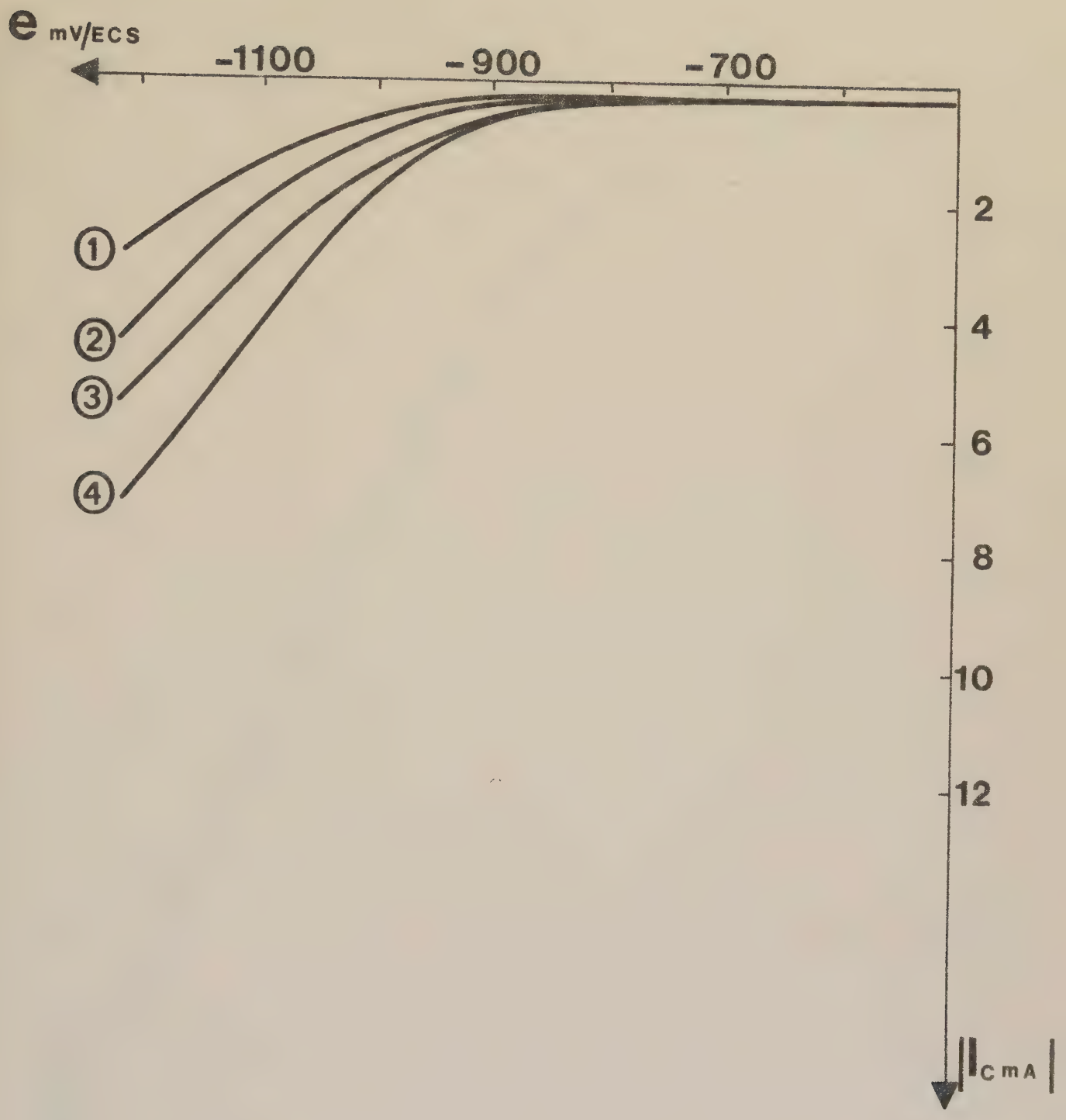


Fig. 5 Courbe de polarisation correspondant au dépot cathodique du nickel sur disque tournant en nickel. [$s = 0{,}51\ cm^2$; $\Omega = 2000$ tr.mn; electrolyte KCL M , H_3BO_3 M/2]

① $|Ni^{2+}|_0 = 0$
② $|Ni^{2+}|_0 = 2{,}5\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
③ $|Ni^{2+}|_0 = 5\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
④ $|Ni^{2+}|_0 = 12{,}5\ 10^{-2}$

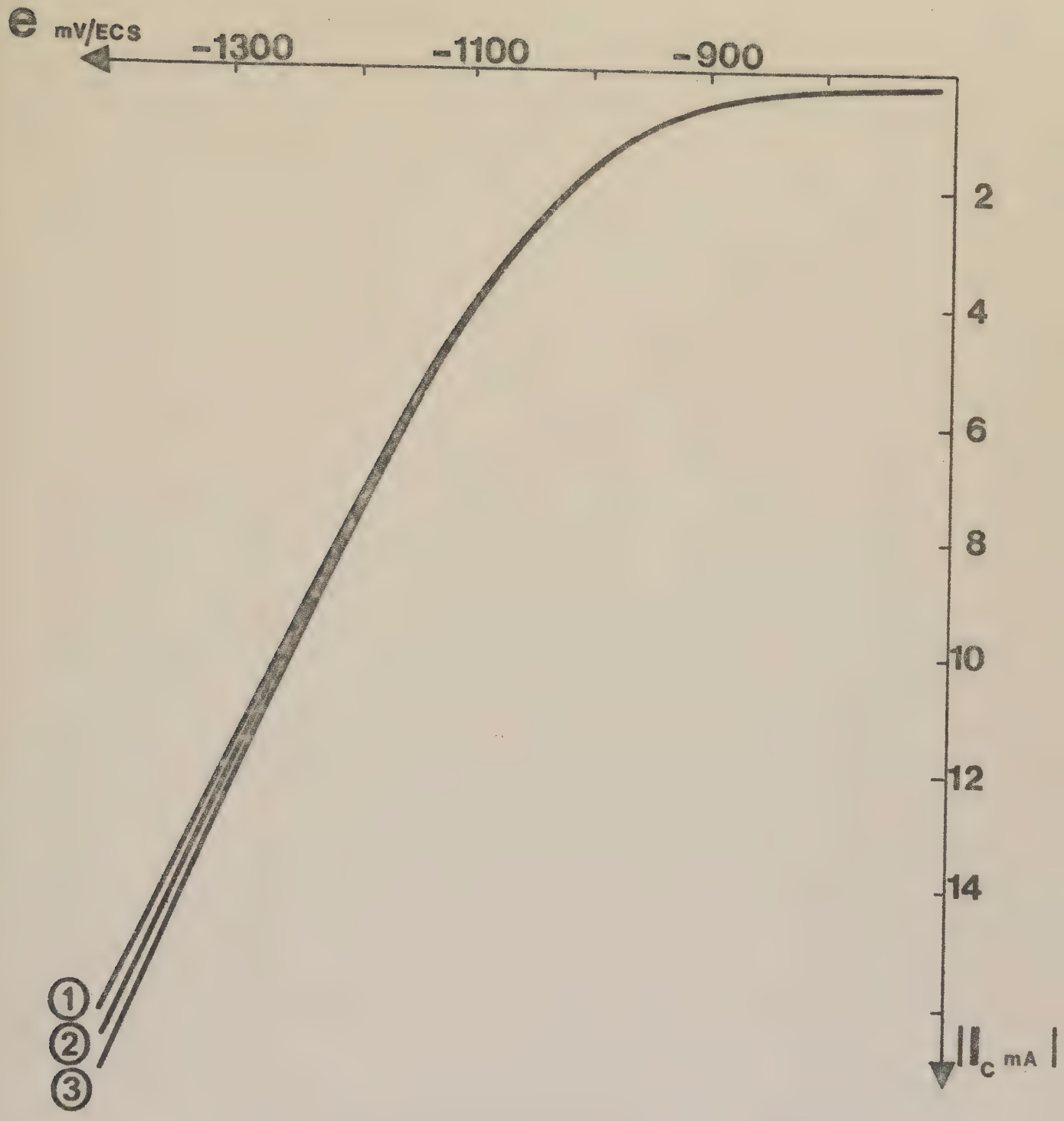


Fig. 6 Courbes de polarisation correspondant au dépôt cathodique du nickel sur disque tournant en nickel. [s = 0 51 cm^2 ; = 2000 tr.mn]
electrolyte KCL M ; CH_3COOH-CH_3COONa M/2

① $|Ni^{2+}|_0 = 0$
② $|Ni^{2+}|_0 = 5 \ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
③ $|Ni^{2+}|_0 = 12{,}5 \ 10^{-2}$

C'est pourquoi nous nous proposons d'étudier dans le prochain chapitre, quelles sont les différentes formes d'hydrogène produites à la cathode lors de la réduction de l'ion H^+.

II - ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HYDROGENE SUR UNE CATHODE DE NICKEL PAR VOLTAMMETRIE LINEAIRE

L'examen de la littérature montre[9.12] que la réduction cathodique de l'ion H^+ sur une électrode de nickel peut conduire à la formation de plusieurs formes hydrogénées du métal. Il nous a paru intéressant d'étudier ces différentes formes dans le but de préciser le bilan réactionnel précédemment proposé.

2, 1. - CHOIX D'UNE METHODE D'ETUDE

Les méthodes qui permettent l'étude de la quantité de gaz adsorbée sur une électrode, lors d'une réaction électrochimique, sont peu nombreuses. Elles se divisent en deux groupes.

2, 11. - Méthodes physiques.

Elles mettent en jeu la désorption mécanique du gaz contenu dans l'électrode. On peut citer : la désorption sous vide et la désorption thermique. Ces méthodes ont pour inconvénient majeur de séparer pendant un temps plus ou moins long l'électrode de son milieu, ce qui fausse notablement les résultats.

2, 12. - Méthodes électrochimiques.

Elles mettent en jeu une étude de la tension d'électrode après adsorption, ou une mesure du courant d'oxydation ou de réduction de la substance adsorbée.

Dans le premier cas on cherche à relier la tension à l'abandon d'une électrode à la quantité de gaz adsorbé à sa sur-

face. Ceci est possible dans le cas d'une électrode inattaquable par l'électrolyte où elle est plongée. Par exemple, pour une électrode de platine trempée dans une solution de Na_2SO_4 M/2. La tension à l'abandon de l'électrode dépend de la quantité d'hydrogène adsorbée en surface. Dans le cas du nickel, cette méthode reste inapplicable car la tension à l'abandon du nickel plongé dans une solution acide est sujette à des fluctuations importantes par suite de l'attaque du métal.

Aussi, avons-nous choisi pour cette étude une méthode du deuxième type, purement électrochimique : la mesure du courant d'oxydation de gaz préalablement adsorbé sur l'électrode.

La chronoampèrométrie qui consiste en l'étude potentiostatique de la densité de courant en fonction du temps, lors des modifications de la nature et de la concentration des espèces électroactives, n'est pas ici utilisable ; les courbes $i = f(t)$ tendent en effet rapidement vers zéro. Nous avons été conduits à utiliser une extension de cette méthode, extension introduite en 1948 par SEVCIK[13] : la voltammétrie linéaire.

2, 2. - PRINCIPE DE LA VOLTAMMETRIE LINEAIRE

Cette méthode consiste à imposer une variation linéaire (triangulaire ou cyclique) de tension à l'électrode de travail. Les courbes $i = f(e)$ obtenues sont alors exploitables et présentent un grand nombre d'applications, notamment dans l'étude de mécanismes complexes.

Rappelons brièvement les conditions expérimentales de la voltammétrie linéaire et la forme des courbes obtenues par cette méthode :

- on impose à une électrode métallique une tension de la forme $e = e_{t=o} \pm vt$,

- l'espèce étudiée est en faible concentration vis-à-vis de l'électrolyte support (sel de fond).

Les courbes i = f(e) présentent des pics qui sont caractéristiques des processus étudiés. Lorsqu'il y a adsorption de substances électroactives, on peut obtenir des pics supplémentaires dont la hauteur est fonction de la quantité de substance adsorbée. Des études d'adsorption d'O_2 et de H_2 sur le platine ont été réalisées par BREITER[14] d'une part, WILL et KNORR[15] d'autre part. L'étude de l'adsorption de H_2 sur le palladium a été faite par BUCUR[16].

Dans notre cas (adsorption de l'hydrogène sur le nickel) l'examen de la littérature montre que ce métal employé comme cathode est susceptible de fixer de l'hydrogène sous plusieurs formes[9.12]. Nous nous sommes donc proposés d'étudier par voltammétrie linéaire les différentes formes hydrogénées du métal qui prennent naissance à l'électrode, lors de la réduction cathodique de l'ion H^+.

Cette étude nous a tout d'abord amené à nous intéresser au comportement anodique d'une électrode de nickel, puis aux modifications de ce comportement lorsque l'électrode est soumise à un traitement potentiostatique cathodique préalable, destiné à fixer en surface les différentes formes hydrogénées du métal.

2, 3. - ETUDE DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU NICKEL

2, 31. - Conditions expérimentales.

Nous opérons sur une électrode en nickel massif dans une solution sulfurique de sulfate de sodium 0,5 M qui ne contient pas d'ions Ni^{2+}.

2, 32. - Résultats expérimentaux.

Une électrode de nickel soumise à un balayage linéaire de tension (base $e_{t=o}$ = -350 mV/ECS, amplitude 1000 mV, v = + 250 $mV.s^{-1}$) dans une solution de pH 2, conduit à une courbe anodique voltammétrique $I_a = f(e)$ qui présente un pic B flanqué de deux épaulements A et C (figure 7). Ces épaulements correspondent à des pics masqués par l'importance du pic B. Des courbes tout à fait analogues ont été signalées dans la littérature par ARNOLD et VETTER[13] pour l'oxydation anodique de ce métal.

En présence d'ions chlorure, qui sont connus pour être des agents inhibiteurs de passivation, les pics B et C disparaissent et l'on observe, après le pic A, une augmentation continue de l'intensité (dissolution du métal).

Nous avons en outre constaté, au cours d'une série d'expériences effectuées avec une suite de balayages successifs (base e = -250 mV/ECS, v = +250 $mV.s^{-1}$) que, lorsque l'amplitude du signal n'atteint pas la tension du pic C, les intensités correspondant à deux balayages successifs restent semblables à l'aller comme au retour : la surface de l'électrode reste active (figure 8).

Par contre, si l'amplitude du signal dépasse le pic C, l'électrode devient passive et, au cours d'un deuxième balayage, l'intensité est négligeable (figure 9). Un traitement cathodique montre alors un pic D unique de réduction de l'oxyde formé (figure 10).

Si l'on effectue l'étude coulométrique de la dissolution anodique du métal dans une zone de tension correspondant au pic B, les résultats obtenus montrent que ce pic correspond à la seule dissolution du métal.

L'ensemble de ces résultats montre que les pics B et C

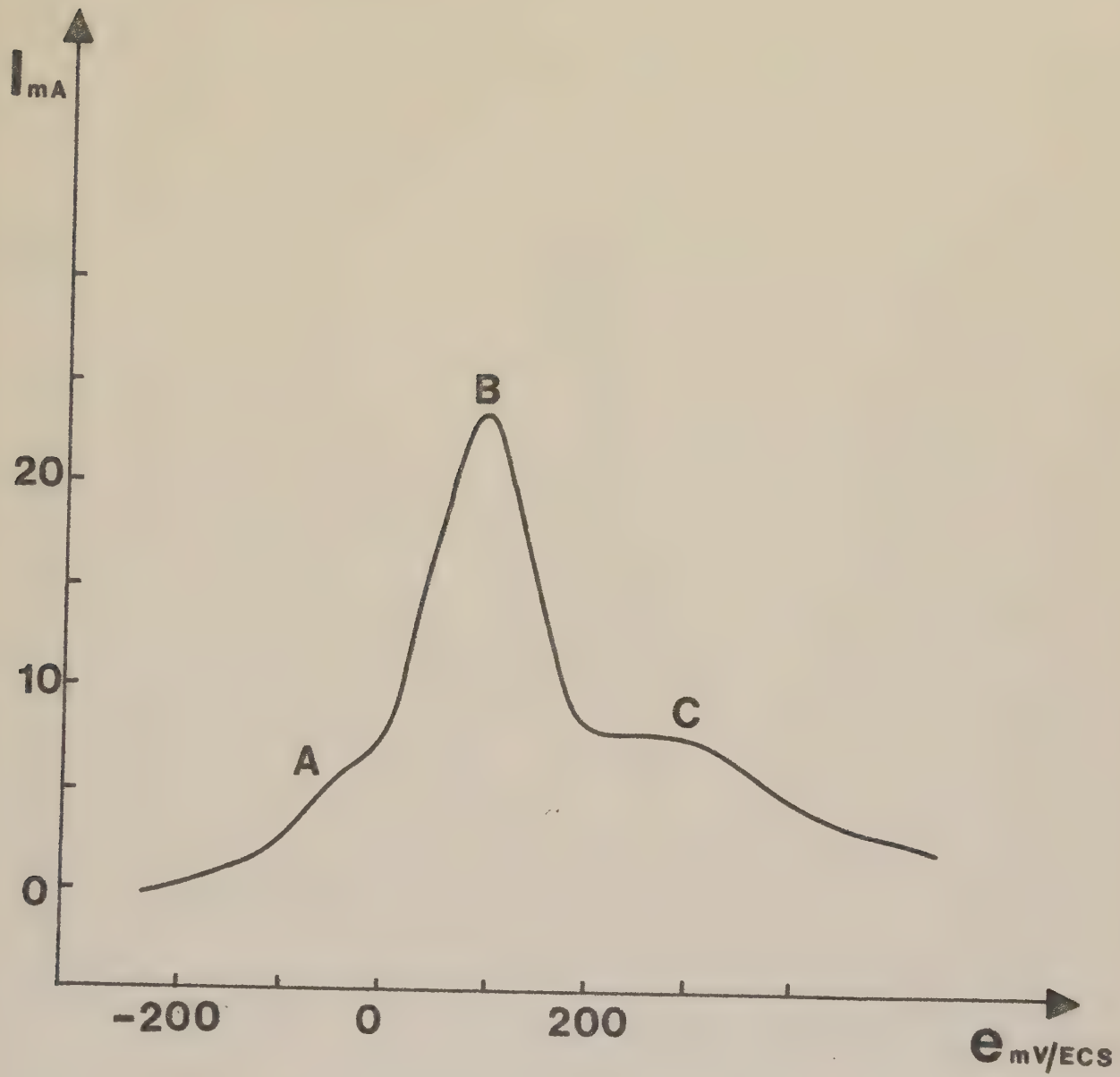


Fig.7 Courbe voltammétrique correspondant à l'oxydation anodique du nickel massif . [$s = 0{,}48\,cm^2$; electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = 250\,mV/s$]

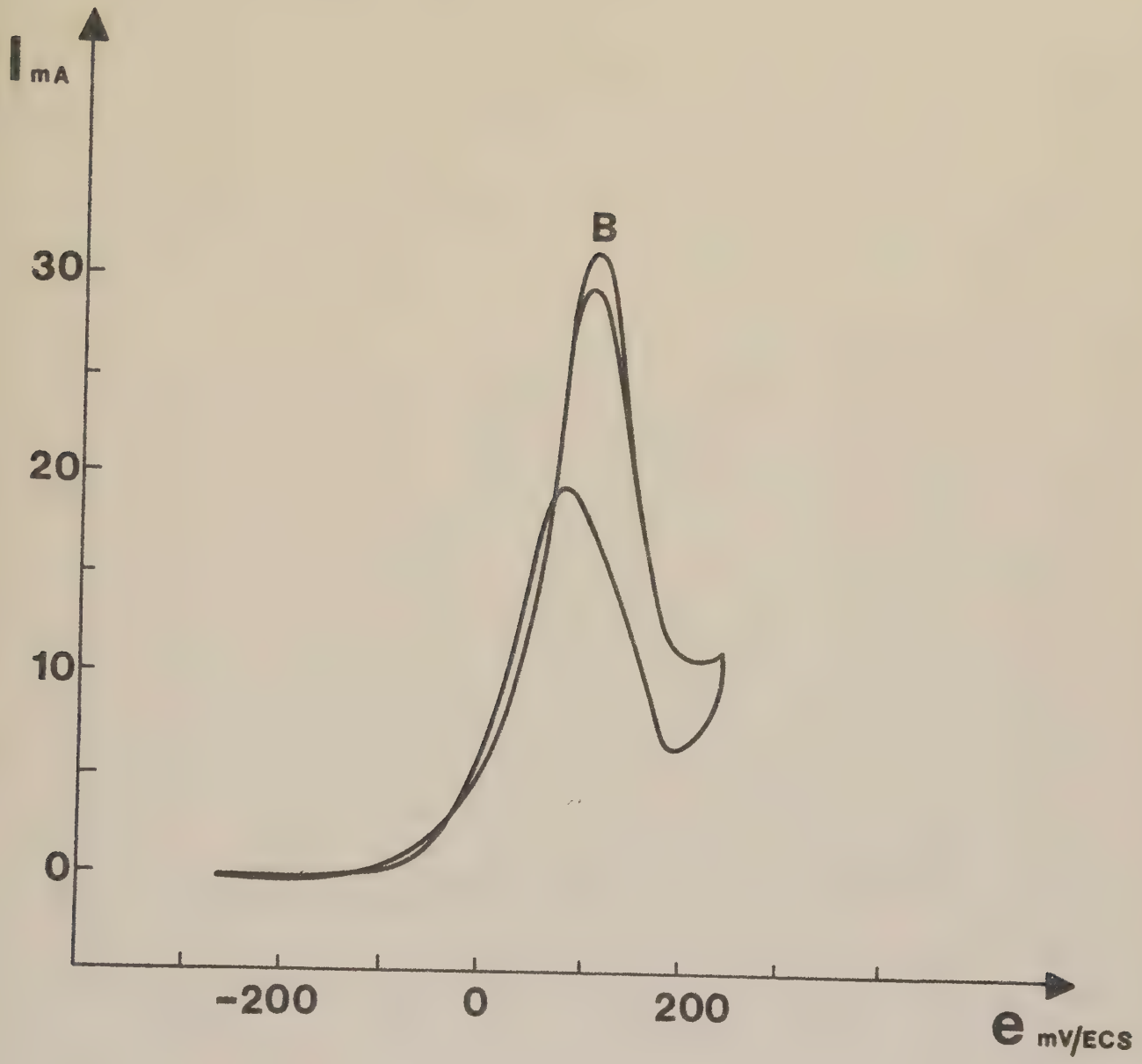


Fig. 8 Courbe voltammetrique correspondant à l'oxydation anodique du nickel massif : l'amplitude du signal ne pas la tension du pic C.
electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = \pm 250$ mV/s

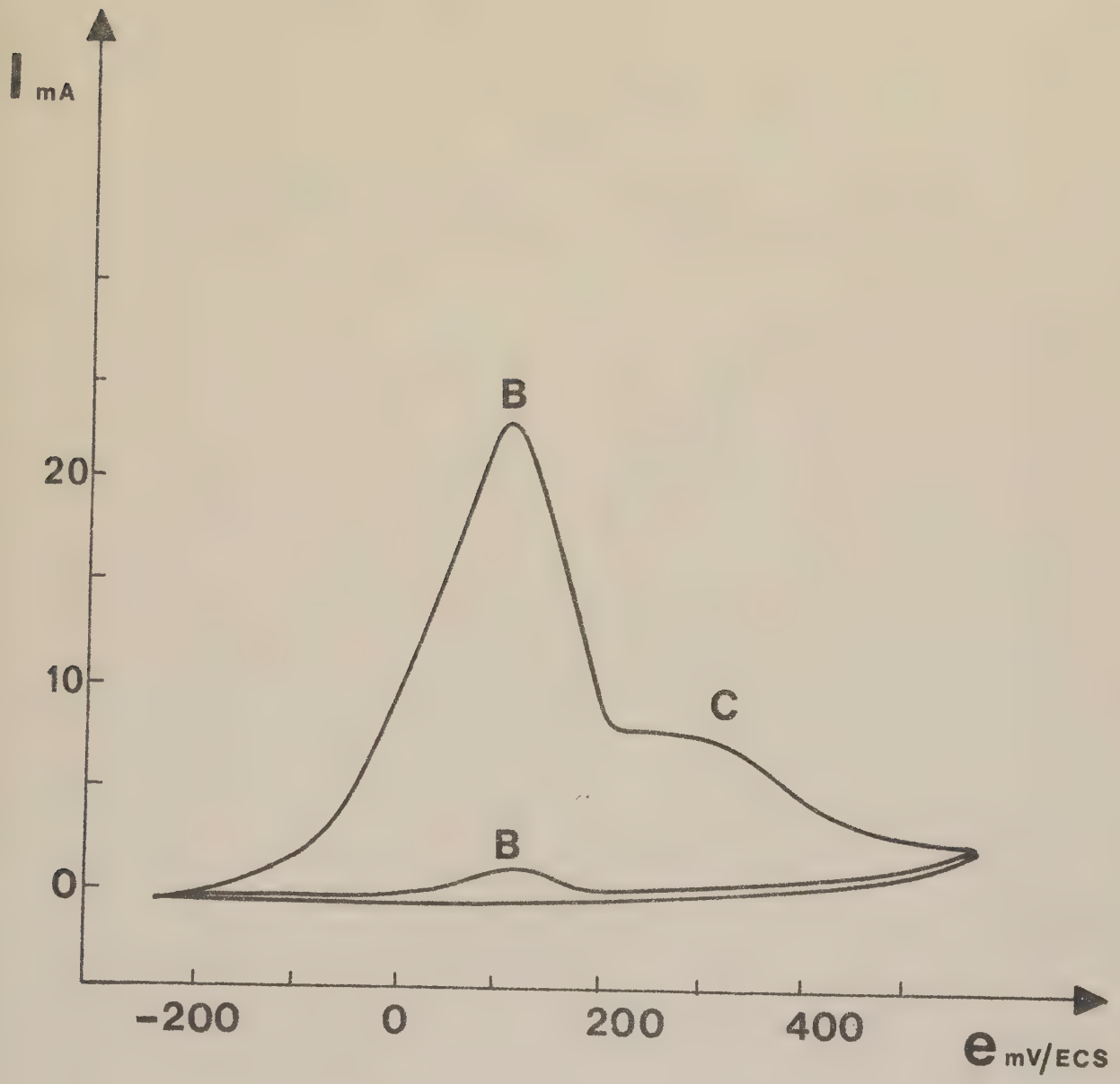


Fig.9 Courbe voltammetrique correspondant à l'oxydation anodique du nickel massif: l'amplitude du signal depasse la tension du pic C.
[electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = \pm$ 250 mV/s]

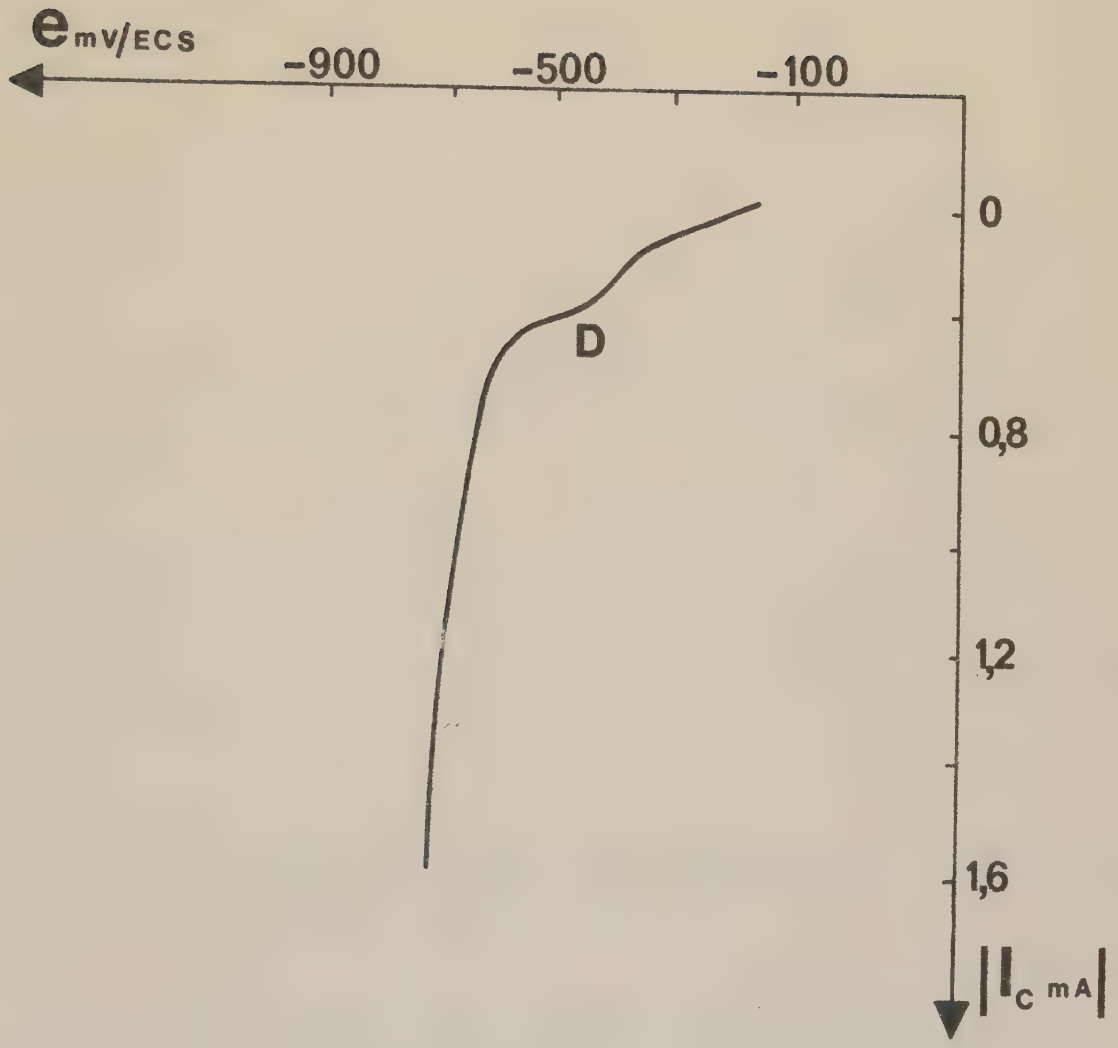


Fig.10 Courbe voltammétrique correspondant à la réduction cathodique d'une electrode de nickel passive.
[electrolyte Na_2SO_4 0,5M ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt}$ = – 250 mV/s]

correspondent à une dissolution du métal limitée par une passivation. C'est le même oxyde qui doit se former en B et C, puisque le pic de réduction qui correspond à une électrode passive est unique. La nature de cet oxyde ne peut toutefois pas être déduite de ces expériences mais, si l'on considère sa tension de formation, il s'agit, selon toute probabilité, d'un oxyde de nickel (II).

On peut, en outre, remarquer que l'oxyde formé est facilement détruit. En effet, après passivation de l'électrode au cours d'un balayage anodique, il est possible ensuite d'obtenir une surface non passive, en laissant simplement l'électrode à l'abandon pendant 20 secondes. La courbe anodique tracée alors sur une telle électrode est analogue à celle obtenue lors du premier balayage.

Afin de déterminer les processus électrochimiques qui correspondent au pic anodique A et au dédoublement du pic de passivation B et C, nous avons étudié, par la même méthode, le comportement cathodique du métal.

2, 4. - ETUDE DE LA COURBE VOLTAMMETRIQUE DE POLARISATION CATHODIQUE DE L'ION H^+ SUR CATHODE DE NICKEL

L'électrode de nickel étudiée est soumise à un balayage vers les tensions négatives (base e = - 250 mV/ECS, Amplitude 2250 mV, v = - 250 mV/s.$^{-1}$). On obtient des courbes I_c=f(e) qui présentent deux extremums E et F (figure 11).

Lorsque le pH augmente de 2 à 3, l'extremum E se déplace légèrement vers les tensions positives et la valeur absolue de l'intensité qui correspond à cet extremum décroît (figure 12). Le pic E ne correspond donc pas à un pic d'absorption d'hydrogène puisque la quantité d'électricité qui lui correspond varie en fonction du pH.

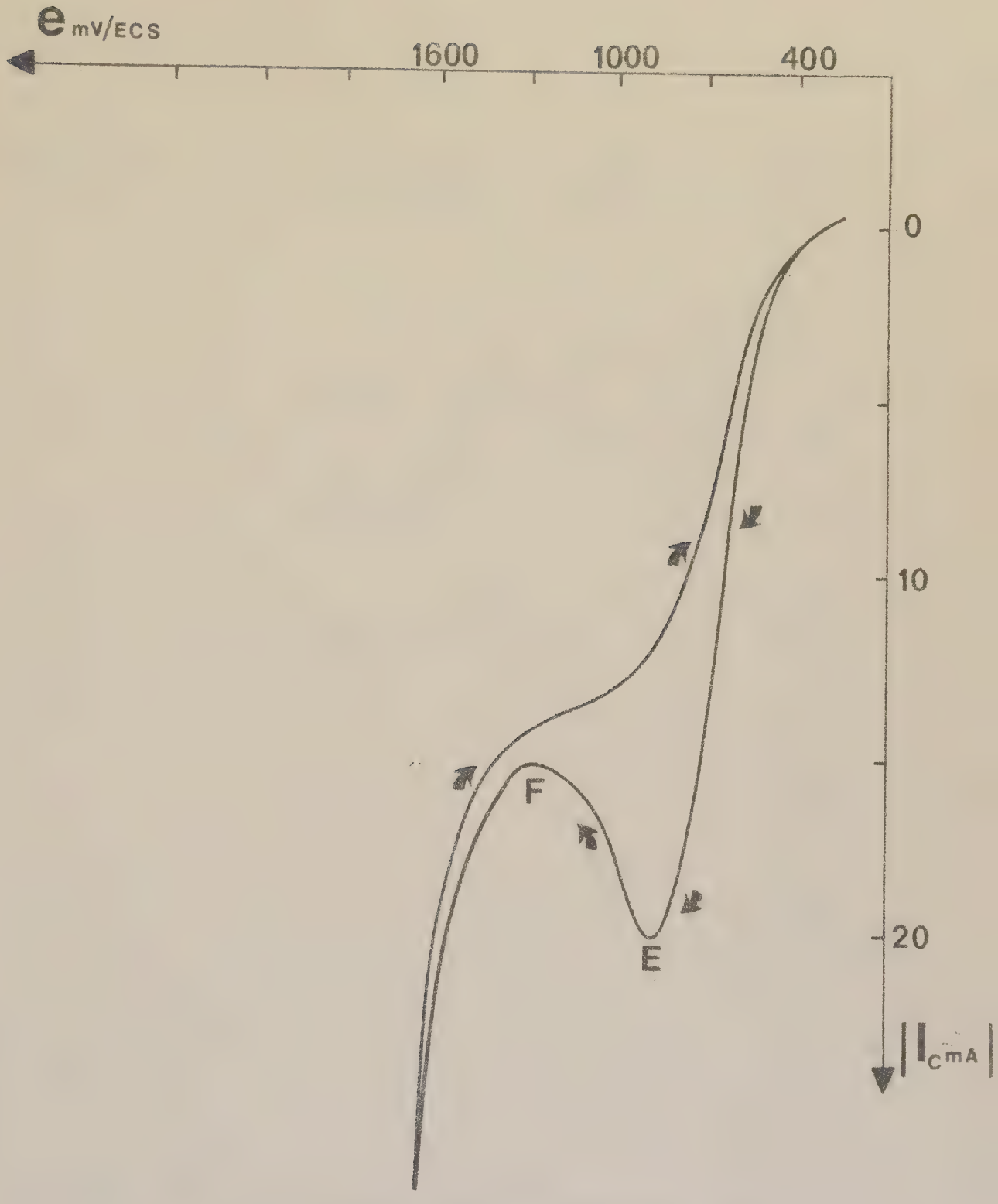


Fig. 11 Courbe voltammetrique correspondant à la réduction cathodique de l'ion H^+ sur électrode de nickel.
[electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = \pm 250$ mV/s]

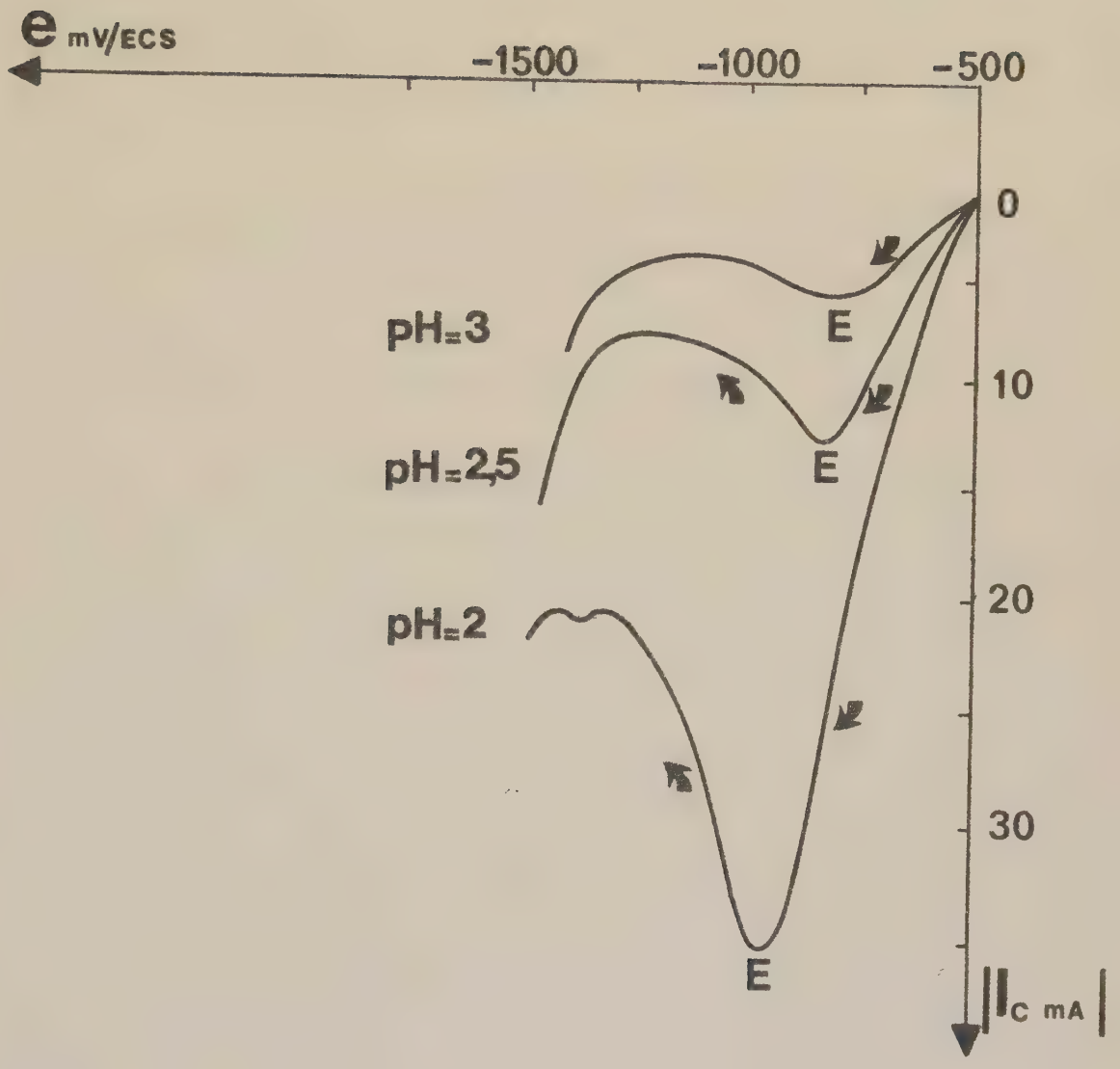


Fig. 12 Courbes voltammétriques correspondant à la rèduction cathodique de l' ion H^+ sur nickel.
[electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = -250$ mV/s]

Lorsque l'électrolyte est agité, la courbe $I_c = f(e)$ obtenue se modifie et l'on constate à la fois un déplacement des extremums vers les tensions négatives et une perturbation très nette de l'intensité après l'extremum E. Cette perturbation est provoquée par un dégagement gazeux très visible (figure 13).

L'extremum E peut donc être attribué non seulement à la variation du pH interfacial mais aussi à une diminution de la surface active de l'électrode due à l'hydrogène moléculaire qui se dégage. Après l'extremum F, l'intensité croît à nouveau avec la tension et correspond à la réduction du solvant.

Nous n'avons enregistré aucun pic correspondant à la formation des phases hydrogènées α et β du nickel décrites par certains auteurs dans la littérature. Cependant, l'augmentation de la quantité d'hydrogène adsorbée dans l'électrode peut être mise en évidence par désorption thermique et analyse de l'hydrogène présent dans la cathode. Cette mesure est faite avant et après traitement cathodique de l'électrode et les quantités de gaz mesurées vont de 2ppm pour une électrode non traitée à 40ppm pour une électrode ayant subi un traitement cathodique prolongé. La mauvaise reproductibilité des résultats, due aux conditions expérimentales d'étude, ne nous a pas permis d'établir une relation entre la durée du traitement cathodique et la quantité de gaz présente dans l'électrode. Ces expériences nous ont cependnat permis de constater que le métal peut être hydrogène, en profondeur, et ne manifeste aucune tendance à une saturation superficielle au cours d'un ou plusieurs balayages successifs.

2, 5. MODIFICATION DU COMPORTEMENT ANODIQUE DU NICKEL UTILISE COMME CATHODE

Afin d'étudier les modifications du comportement anodique du nickel traité par une polarisation cathodique potentiostatique, nous avons effectué les expériences suivantes.

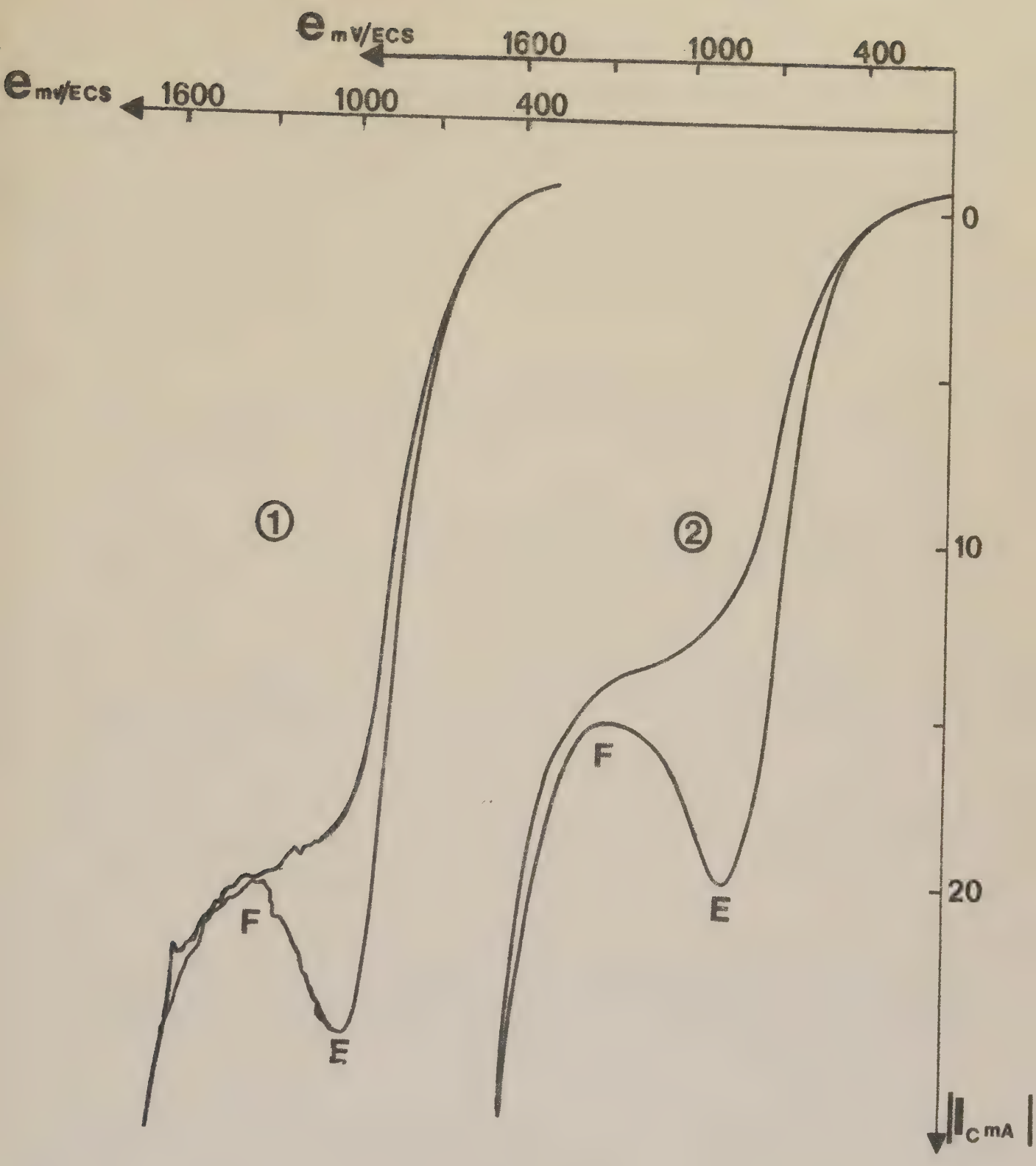


Fig.13 Courbe voltammetrique correspondant à la réduction cathodique de l'ion H^+ sur électrode de nickel [electrolyte Na_2SO_4 0,5 ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = \pm 200$ mV/s]

① avec agitation
② sans agitation

L'électrode de nickel est soumise à une polarisation cathodique potentiostatique à la tension e_C bien repérée par rapport à e_E et e_F (tensions des extremums de la courbe voltammétrique $I_c = f(e)$ de réduction de l'ion H^+). Cette électrode est ensuite étudiée par balayage vers les tensions positives. Les courbes voltammétriques $I_a = f(e)$ obtenues présentent les modifications suivantes :

a) si $e_C > e_E$, les hauteurs des pics B et C augmentent, que le traitement cathodique ait lieu avec ou sans agitation (figure 14),

b) si $e_F < e_C < e_E$ (avec agitation), la hauteur des pics B et C croît ; le pic A reste pratiquement invisible (figure 15),

c) si $e_F < e_C < e_E$ (sans agitation), le pic A apparaît nettement et les hauteurs des pics B et C restent supérieures au cas (a) mais inférieures au cas (b) (figure 16),

d) si $e_C < e_F$, le pic C augmente au dépend du pic B et cette augmentation est directement liée à la durée du traitement cathodique (figure 17).

En outre, en voltammétrie triangulaire cyclique (tensions extrêmes -1600 mV/ECS +400 mV/ECS) on voit que l'agitation supprime le pic A et augmente les pics B, C et E. (figure 18).

2, 6. - ANALYSE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS PAR VOLTAMMETRIE

L'ensemble de ces expériences montre que le pic A peut être attribué à l'oxydation de l'hydrogène moléculaire absorbé en surface. Cet hydrogène est chassé par l'agitation et le pic A est limité par l'épuisement du réactif à la surface de l'électrode.

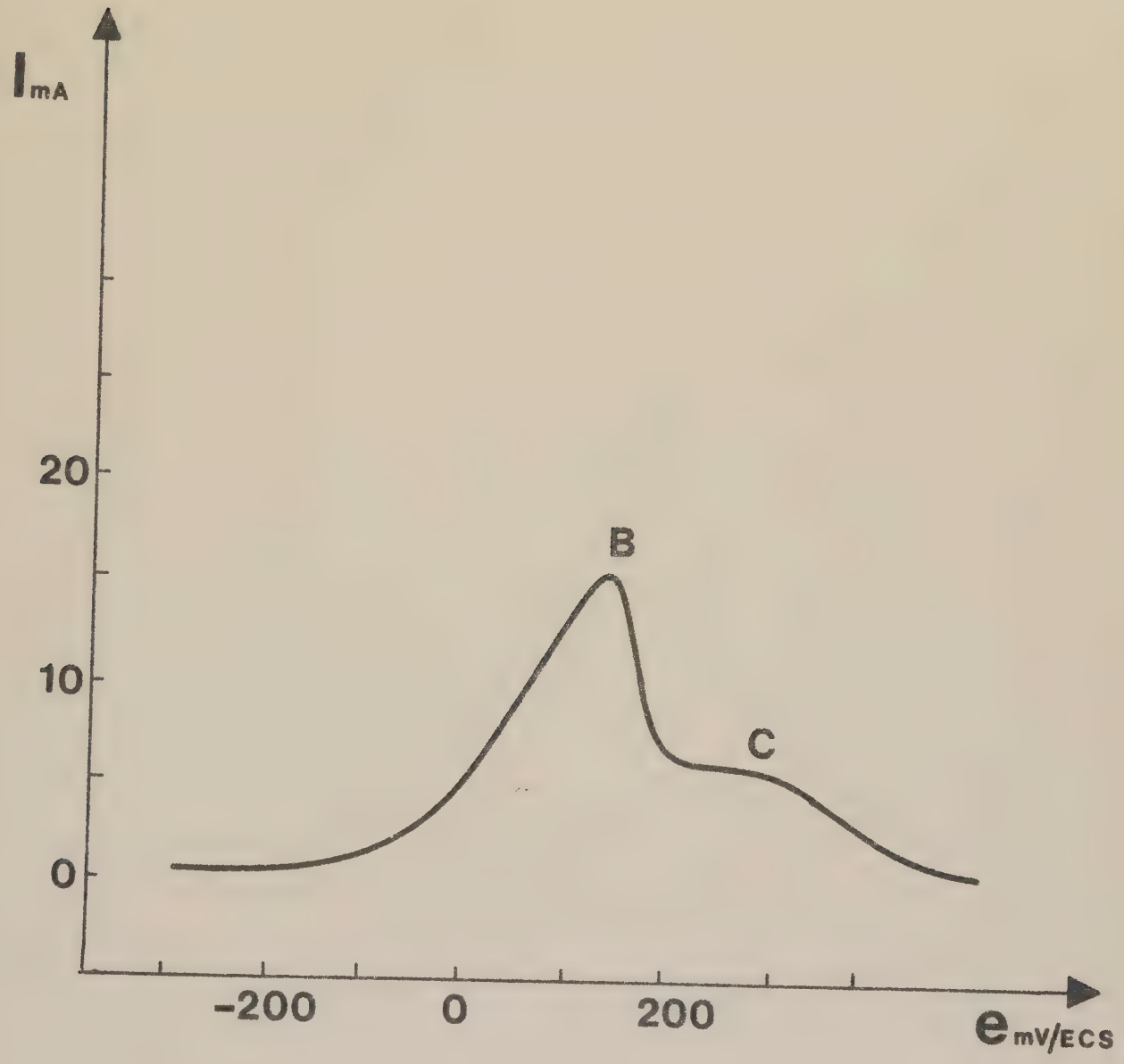


Fig. 14 Courbe voltammetrique correspondant à l'oxydation anodique d'une electrode de nickel traitée à une tension $e_C > e_E$.[durée du traitement 20s ; electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH =2 ; $\frac{de}{dt}$ =250 mV/s]

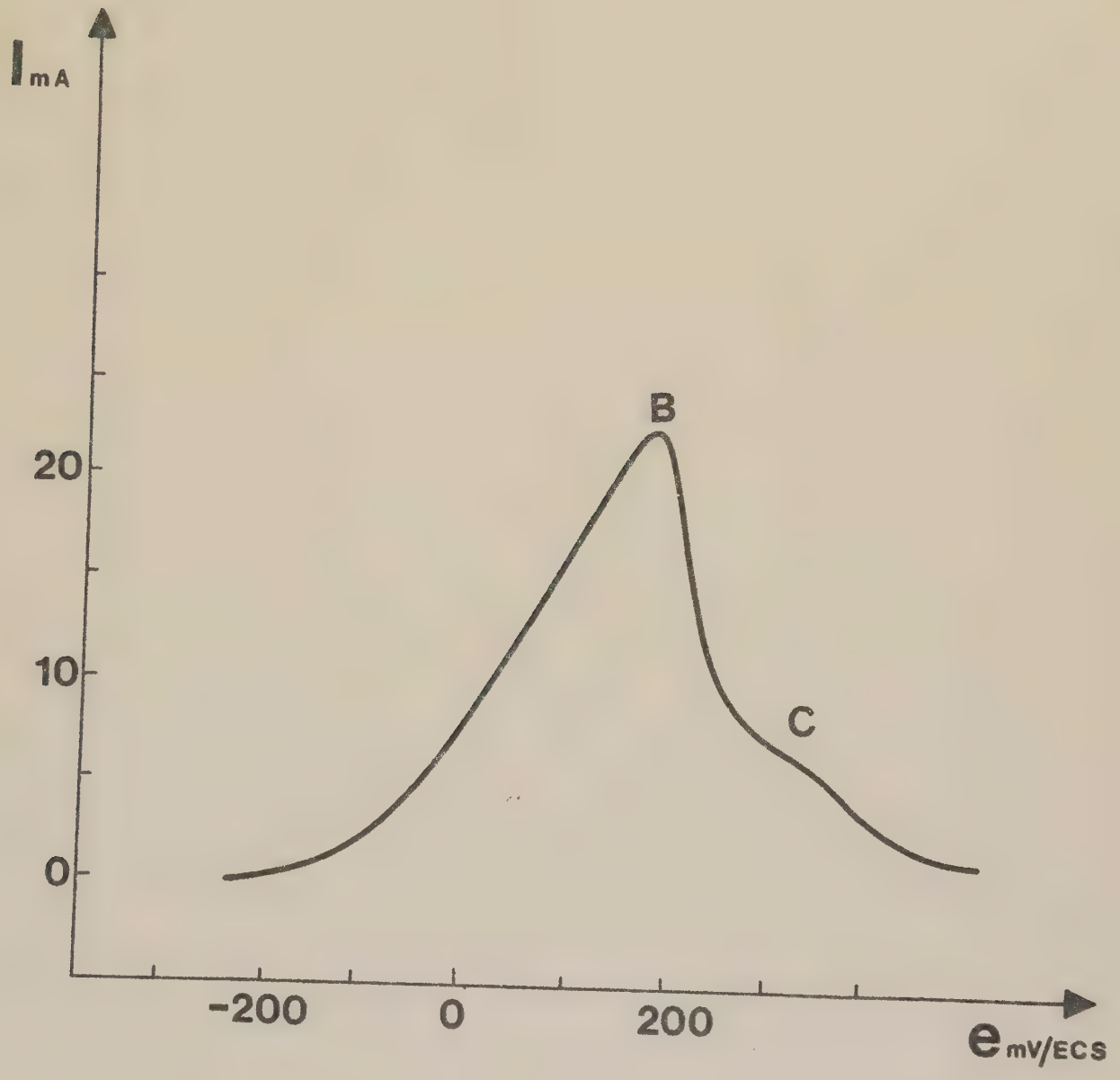


Fig.15 Courbe voltammetrique correspondant à l'oxydation anodique d'une electrode traitée à une tension e_C telle que $e_F < e_C < e_E$. Durée du traitement 20s avec agitation ; electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH=2 ; $\frac{de}{dt}$=250mV/s

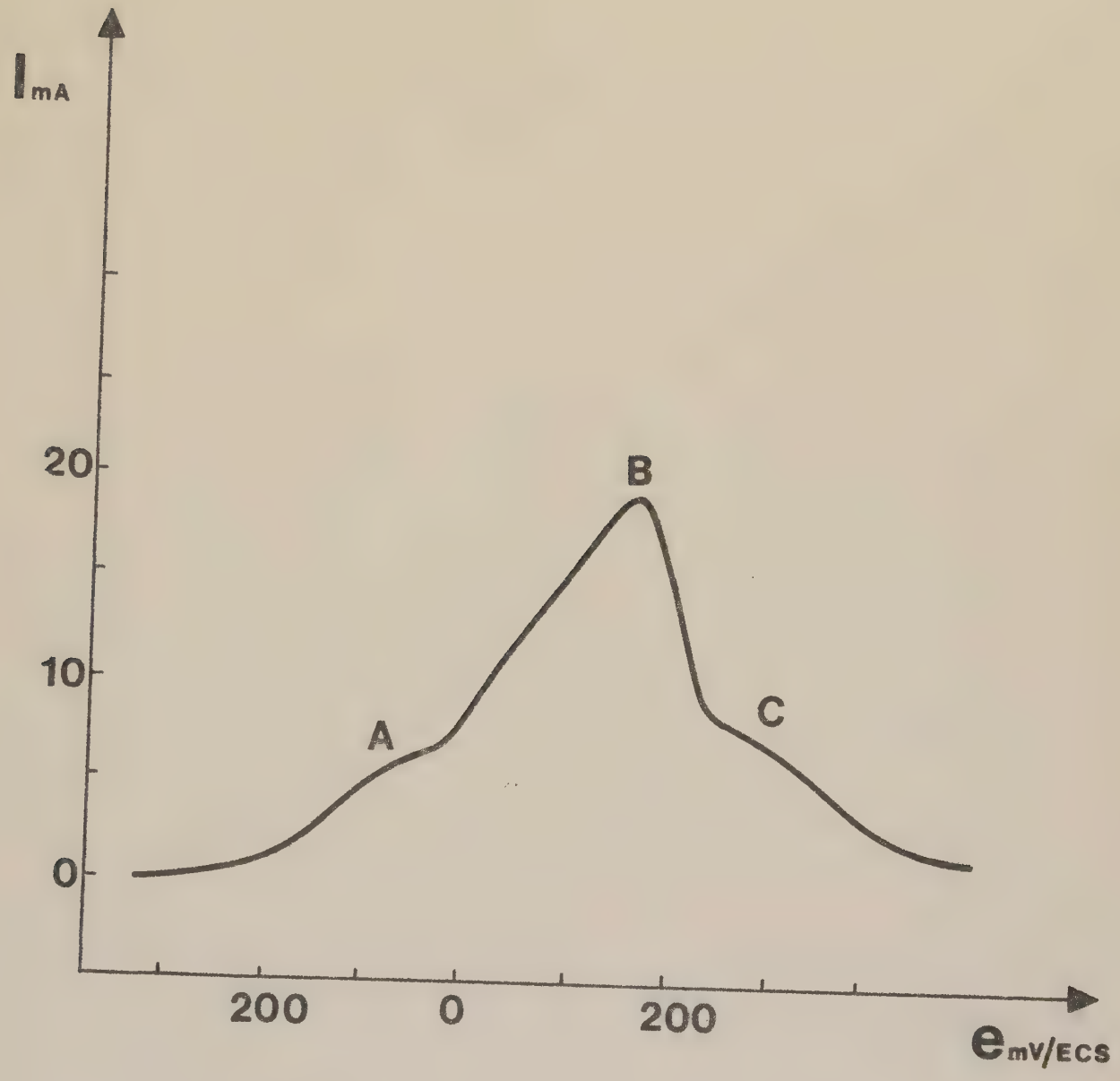


Fig.16 Courbes voltammetrique correspondant à l'oxydatation anodique d'une electrode de nickel traitée à une tension e_C telle que $e_F < e_C < e_E$. Durée du traitement 20 s ; electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; $\frac{de}{dt} = 250\,mV/s$.

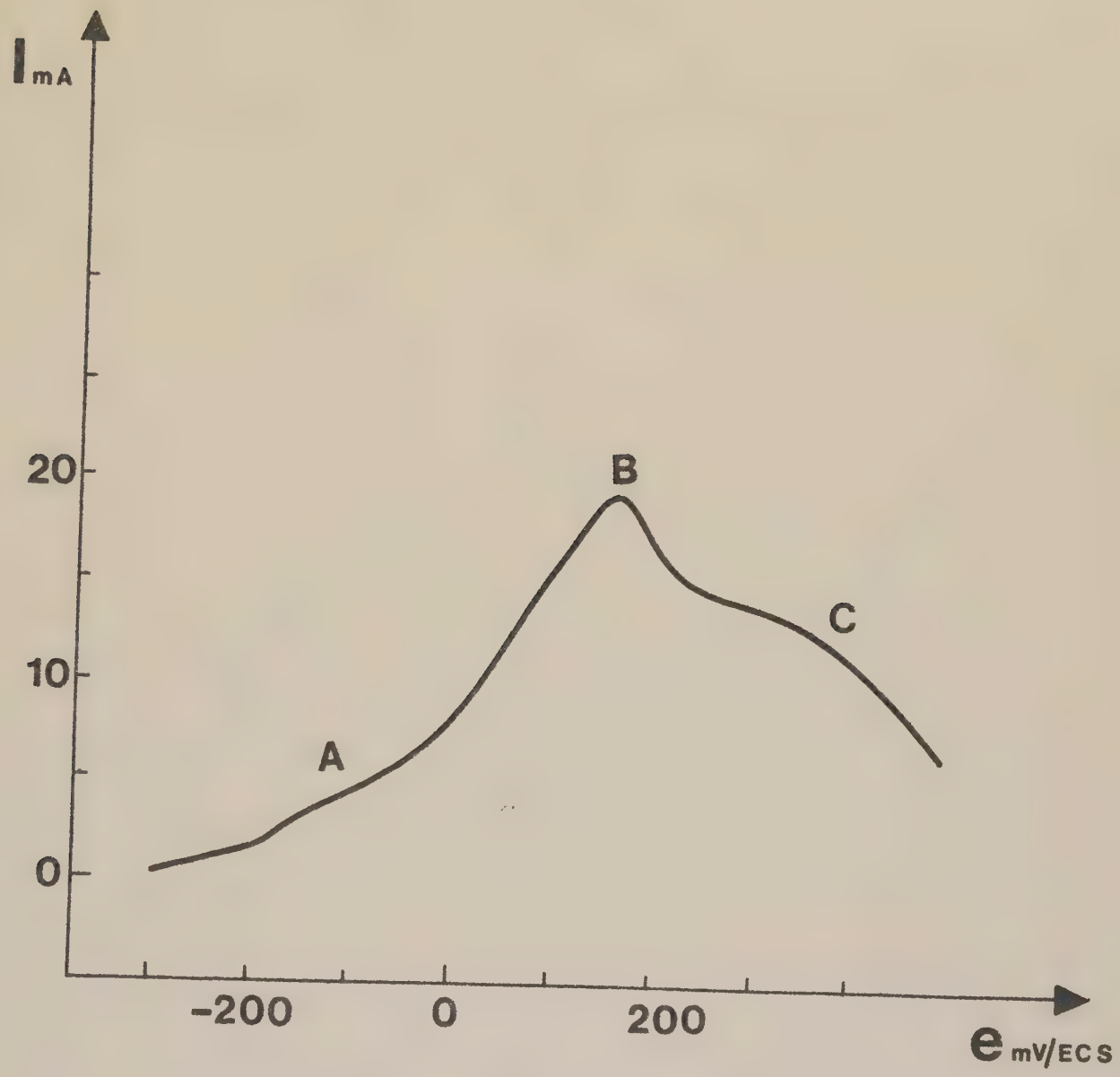


Fig.17 Courbe voltammétrique correspondant à l'oxydation anodiqu d'une electrode de nickel traitée à une tension $e_c < e$ Durée du traitement 250 s ;[electrolyte Na_2SO_4 0,5 M ; pH = 2 $\frac{de}{dt} = 250\,mV/s$.]

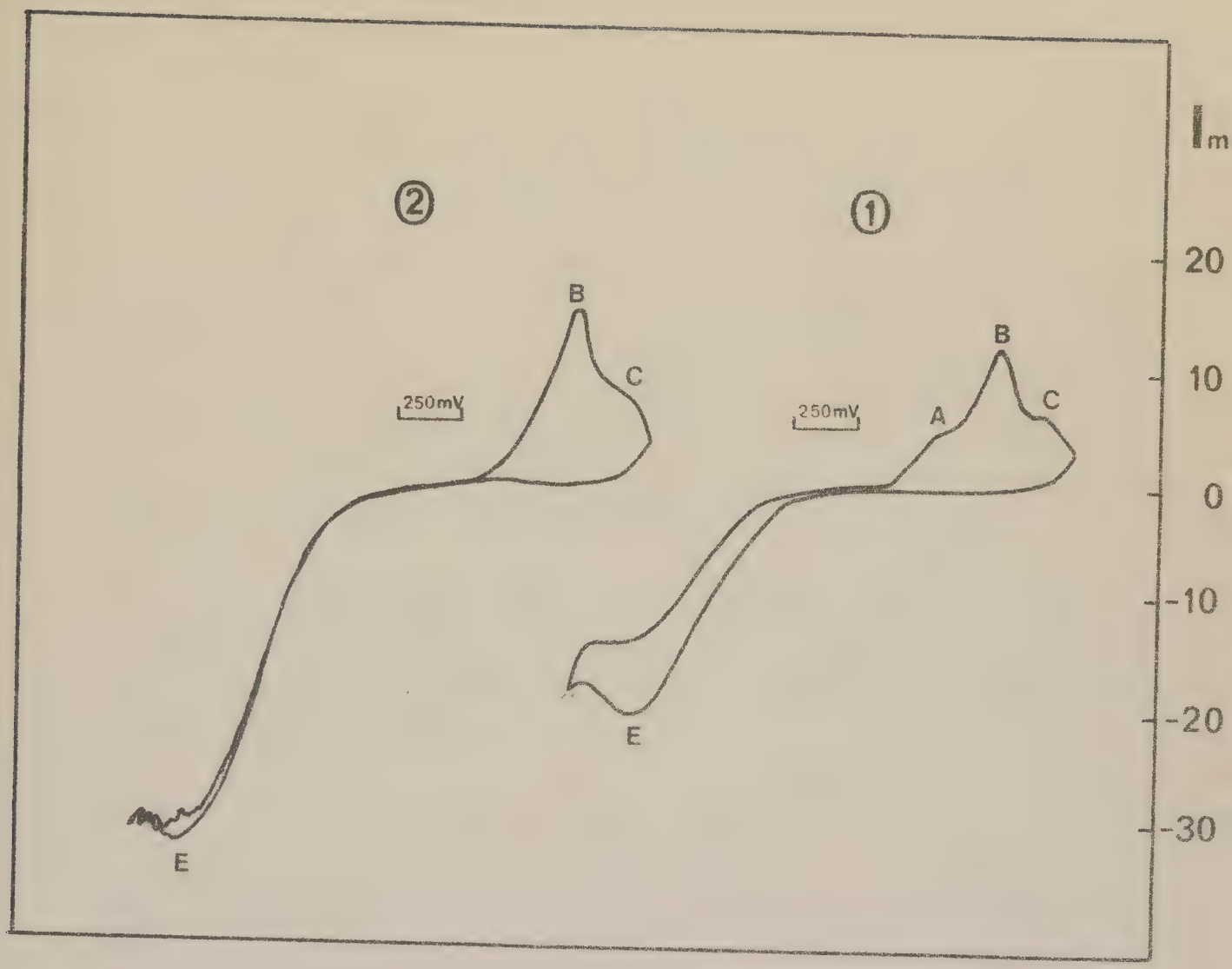


Fig.18 Courbe de voltammetrie cyclique effectuée sur electrode de nickel.
[electrolyte Na_2SO_4 0,5 ; pH = 2 ; $\frac{de}{dt} = \pm 250$ mV/s]

① sans agitation
② avec agitation

Les pics B et C correspondent à la dissolution anodique du métal limitée par une passivation. Cette passivation est retardée par la présence à la surface de l'électrode de phases hydrogénées α et β du nickel. Ceci explique le dédoublement du pic de passivation.

Ces phases prennent naissance au cours du traitement cathodique du métal et la courbe de polarisation qui correspond à ce traitement peut s'expliquer de la manière suivante :

le dégagement d'hydrogène s'effectue à l'électrode en plusieurs étapes. La première consiste en la formation d'espèces adsorbées et la partie de la courbe qui correspond à cette formation est indépendante de l'agitation. L'adsorption, d'abord superficielle, doit augmenter ensuite par diffusion dans le métal, ce qui explique l'absence de pics d'adsorption correspondant à la formation des phases α et β.

Lorsque la polarisation augmente, la concentration de l'hydrogène adsorbé croît et deux réactions peuvent conduire à la formation d'hydrogène moléculaire : une réaction électrochimique schématisée par :

$$H^+ + H_{ads} + e^- \rightarrow H_2$$

ou une réaction de recombinaison chimique de l'hydrogène adsorbé :

$$2\ H_{ads} \rightarrow H_2$$

Cette dernière réaction étant selon SMIALOWSKY et SMIALOWSKA[14] favorisée par l'augmentation du pH. Quel que soit d'ailleurs le mécanisme réel, l'hydrogène moléculaire formé (chassé par l'agitation) peut s'absorber à la surface de l'électrode. Son oxydation conduit au pic A. L'appauvrissement interfacial en ions H^+ et la diminution de la surface de l'électrode conduisent aux extremums E et F. Lorsque la polarisation cathodique est plus forte, la phase hydrogénée α se transforme progressivement en phase β et la passivation anodique de l'élec-

trode est plus difficile (le pic C augmente aux dépends du pic B).

En résumé, cette étude nous a permis de confirmer que la réduction de l'ion H^+ sur cathode de nickel conduit à la formation de plusieurs phases hydrogénées du métal. L'absence de pics cathodiques de formation des espèces adsorbées montre que l'hydrogénation peut s'étendre par diffusion dans le métal. Cette hydrogénation modifie le comportement anodique du métal en inhibant le processus de formation de l'oxyde ce qui retarde la passivation de l'électrode. L'existence des deux phases α et β explique la présence de deux pics anodiques de passivation du métal qui conduisent tous les deux à la formation du même oxyde passivant. En outre, la réduction de l'ion H^+ peut conduire à la formation d'hydrogène moléculaire qui s'adsorbe à la surface de l'électrode en absence d'agitation, et dont l'oxydation anodique donne elle-même lieu à un pic.

III - ETUDE PAR CHRONOPOTENTIOMETRIE DE LA REDUCTION DES IONS H^+ ET Ni^{2+}

Nous nous proposons ici d'étudier à partir de quelle forme hydrogènée du nickel s'effectue la réduction chimique de l'ion Ni^{2+} mise en évidence dans le chapitre I.

3, 1. - PRINCIPE DE LA METHODE

Cette méthode consiste à étudier l'évolution de la tension de l'électrode de travail au cours d'une électrolyse intentiostatique effectuée sans agitation. La courbe e = f(t) correspond à l'évolution de la concentration de l'espèce électroactive à l'électrode. L'intensité imposée fixe la vitesse de réaction et l'apport par diffusion n'empêche pas une diminution de la concentration interfaciale de l'espèce X étudiée. Lorsque cette concentration tend vers zéro, le processus électrochimique n'étant plus capable d'assumer la totalité de l'intensité imposée, la tension varie brusquement et cela jusqu'à la valeur nécessaire au déroulement d'une autre réaction. Ce saut de tension permet de définir un temps de transition τ qui est fonction du coefficient de diffusion D_X de l'espèce X étudiée, de sa concentration $|X|_o$ en solution et de la densité de courant imposé. La connaissance de ces paramètres permet l'étude cinétique de la réaction.

3, 2. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE - CHOIX DE L'ELECTROLYTE SUPPORT

Les courbes chronopotentiométriques e = f(t) ne sont exploitables du point de vue cinétique que si l'on a pu déterminer au préalable, la surface active de l'électrode et les coef-

ficients de diffusion des ions Ni^{2+} et H^+ sont aujourd'hui connus[18]. Cependant, pour l'ion H^+, les différentes méthodes qui utilisent la réduction cathodique de cet ion pour en déterminer le coefficient de diffusion D_{H^+}, ne donnent des résultats semblables ($D_{H^+} = 7,5 10^{-5}$ $cm^2 s^{-1}$) que lorsque le sel de fond est un chlorure alcalin[19 à 22].

Par contre, en milieu sulfate, les résultats obtenus divergent considérablement. Il a été, en outre, constaté par YEAGER et coll.[23] que, lors du dépôt du nickel, pour un même pH et une même concentration $|Ni^{2+}|_o$, le rendement en nickel est meilleur en milieu chlorure qu'en milieu sulfate.

Nous avons donc choisi un chlorure (KCl) comme sel de fond. Toutefois, en marge de notre travail, il nous a paru intéressant d'étudier la diffusion de l'ion H^+ en milieu sulfate, et de la comparer à celle en milieu chlorure. Cette étude et ses résultats sont décrit dans l'annexe I.

3, 4. - ETUDE CHRONOPOTENTIOMETRIQUE DE LA DECHARGE DES IONS H^+ ET Ni^{2+}

3, 41. - Conditions expérimentales

Nous opérons par chronopotentiométrie sur une électrode de nickel massif de 0,51 cm^2 de surface active. Cette valeur est déterminée par réduction chronopotentiométrique de l'ion H^+. Nous rappelons qu'en milieu KCl, le coefficient de diffusion de cet ion est bien connu : $D_{H^+} = 7,5\ 10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$. L'électrolyte est une solution chlorhydrique de chlorure de potassium (1 M) contenant l'ion Ni^{2+} aux concentrations $|Ni^{2+}|_o = 0$; $0,5\ 10^{-2}$; 10^{-2} ; $1,5\ 10^{-2}$; $2\ 10^{-2}$ $mole.l^{-1}$.

3, 42. - Résultats expérimentaux et interprétation

Nous étudions successivement la courbe de réduction de

l'ion H^+ seul en solution, puis celles correspondant à la réduction des deux ions. Les temps de transition τ sont déterminés sur la courbe e = f(t) par extrapolation de REINMUTH[24].

Lorsque l'ion H^+ est seul présent en solution, les courbes e = f(t) obtenues correspondent à l'évolution du pH au niveau de l'électrode. Elles présentent une transition unique (durée τ_1) et, pour des concentrations $|H^+|_o$ en solution comprises entre 8.10^{-2} et $0,2.10^{-2}$ ion.g.l^{-1}, la quantité $\frac{i\sqrt{\tau_1}}{|H^+|_o}$ est une constante. Par conséquent, la formation d'hydrogène à la cathode n'entraîne aucune diminution de la surface active de l'électrode.

La présence d'ions Ni^{2+} en solution aux concentrations $|Ni^{2+}|_o$ ne modifie pas cette transition. Après τ_1, la courbe e = f(t) dépend de $|Ni^{2+}|_o$ mais ne donne lieu à aucune transition exploitable (figure 19).

Ces dernières expériences sont reprises après une charge potentiostatique (durée 20 secondes e = - 1100 mV/ECS) effectuée avec agitation, l'agitation étant coupée immédiatement après la charge. Les courbes e = f(t) présentent alors une deuxième transition marquée (durée τ_2) (figure 20). La quantité $i(\sqrt{\tau_1} + \tau_2 - \sqrt{\tau_1})$ est une fonction linéaire de la concentration $|Ni^{2+}|_o$ (figure 21).

Lorsque l'agitation est maintenue après la charge pendant trois minutes, les courbes e = f(t) restent semblables à celles obtenues sans charge préalable.

L'ensemble de ces observations confirme nos précédents résultats. En effet, la charge potentiostatique avec agitation conduit (cf. chapitre II) à la formation d'hydrogène adsorbé à la surface du nickel. La réduction des ions Ni^{2+} par cet hydrogène, conduit selon le schéma proposé (chapitre II) à la production d'ions H^+ dont la réduction donne lieu à la deuxième transition observée.

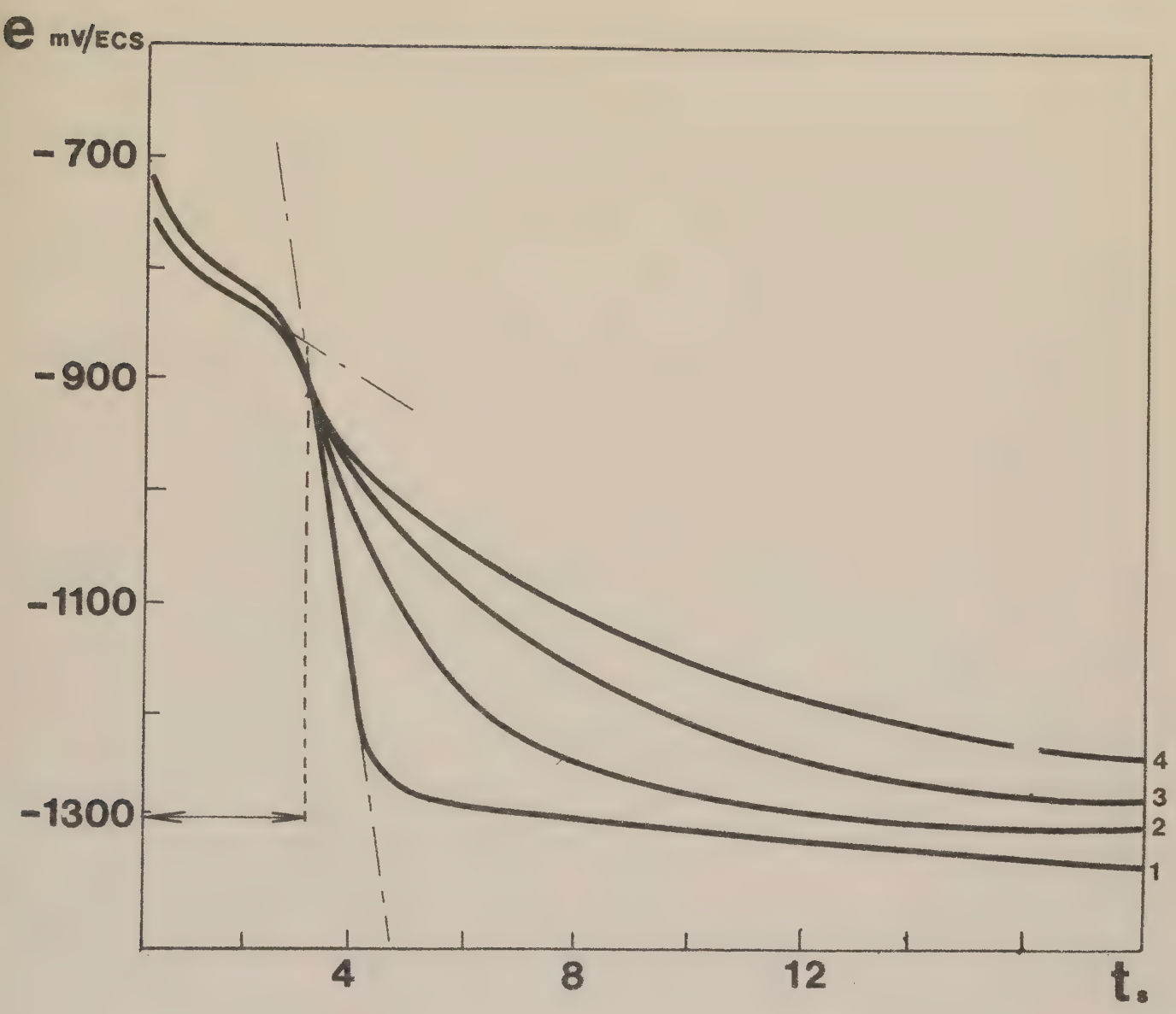


Fig.19 Courbe correspondant à la réduction chonopotentiométrique des ions H^+ et Ni^{2+} effectuée sur electrode de nickel. s=0,51 cm^2; electrolyte KCl M ; $|H^+|_o = 10^{-2}$ mole.l^{-1}

① $|Ni^{2+}|_o = 0$

② $|Ni^{2+}|_o = 0,5\ 10^{-2}$ mole l^{-1}

③ $|Ni^{2+}|_o = 10^{-2}$ mole l^{-1}

④ $|Ni^{2+}|_o = 1,5\ 10^{-2}$ mole l^{-1}

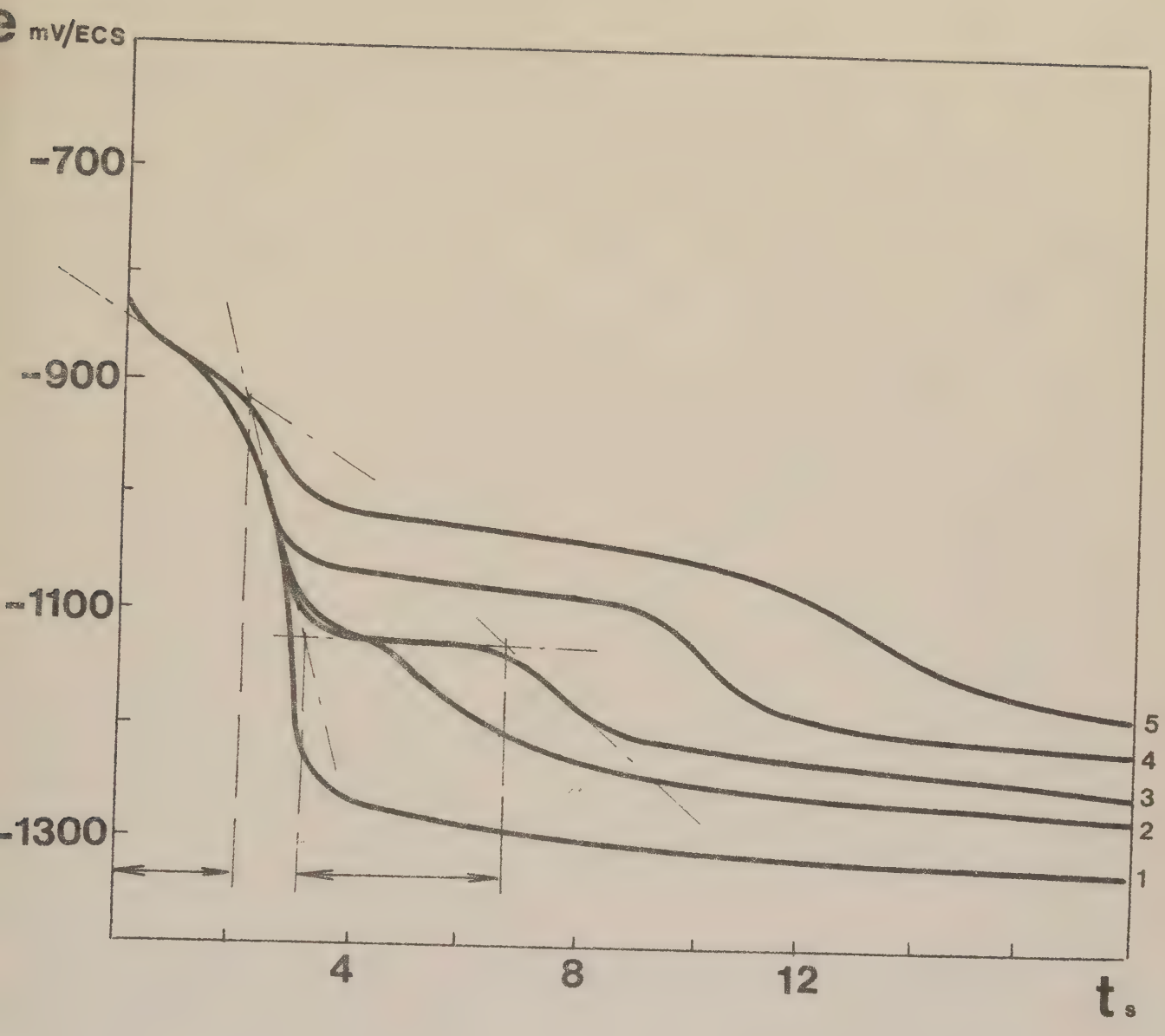


Fig.20 Courbe correspondant à la réduction chronopotentiometrique des ions H^+ et Ni^{2+} effectuée sur electrode de nickel.
L'electrode est préalablement polarisée à la tension de -1000 mV/ECS pendant 20 secondes.

① $|Ni^{2+}|_o = 0$
② $|Ni^{2+}|_o = 0,5\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
③ $|Ni^{2+}|_o =\ 10^{-2}$ ..
④ $|Ni^{2+}|_o = 1,5\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
⑤ $|Ni^{2+}|_o = 2\ 10^{-2}$ ..

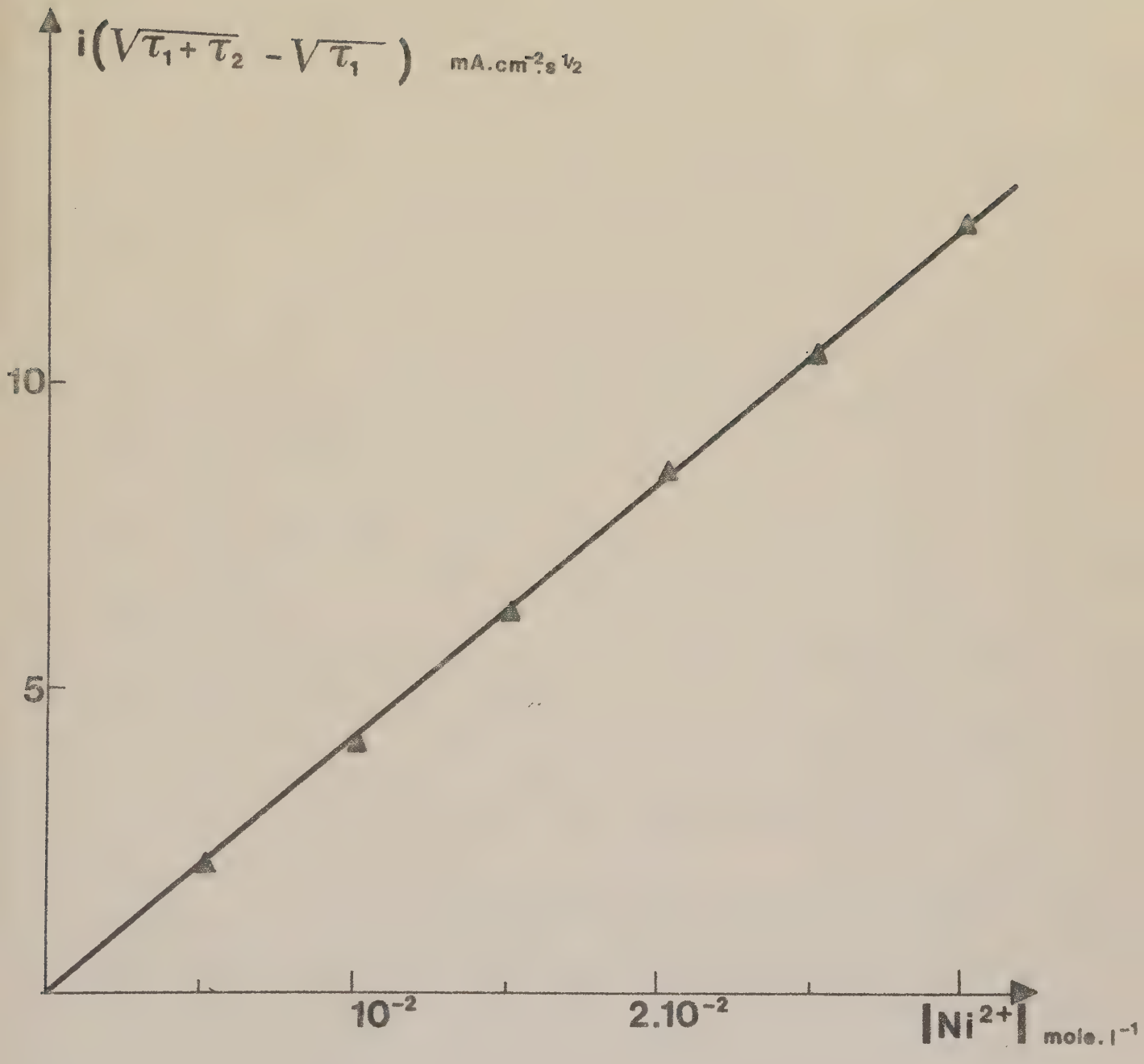

$i\left(\sqrt{\tau_1+\tau_2}-\sqrt{\tau_1}\right)$ mA.cm^{-2}.s$^{1/2}$
10
5
10^{-2}
2.10^{-2}
$|Ni^{2+}|$ mole.l^{-1}

Fig.21

On voit, en outre, que l'hydrogène moléculaire chassé par l'agitation ne participe pas à la réduction. On constate même qu'une agitation prolongée finit par détruire les formes adsorbées.

Enfin, la faible quantité d'hydrogène produite au cours de la première transition, n'est toutefois pas suffisante pour conduire à une deuxième transition marquée lors de cette réduction.

Nos expériences ne permettent cependant pas de déterminer si la formation de nickel métallique se fait directement à partir de l'ion Ni^{2+}, ou à partir de l'espèce $NiOH^+$ signalée dans la littérature, suivant les réactions :

1°) réduction directe :

$$Ni^{2+} + 2H_{ads} \rightleftarrows Ni + 2H^+$$

2°) réduction précédée de l'étape chimique conduisant à la formation de l'ion $NiOH^+$:

$$Ni^{2+} + H_2O \rightleftarrows NiOH^+ + H^+ \quad K = 2,3\ 10^{-11}\ (25)$$

$$NiOH^+ + 2H_{ads} \rightleftarrows Ni + H_2O + H^+$$

Les étapes ci-dessus conduisent, en effet, toutes deux à la formation de deux ions H^+. Le pH est donc stabilisé à l'interface, et cela tant que la concentration des ions nickel n'y est pas négligeable. La deuxième transition correspond donc, comme la première, à la réduction des ions H^+. Le calcul du coefficient de diffusion qui correspond à cette deuxième transition (selon la loi de SAND) conduit à la valeur $D = 0,82\ 10^{-5} cm^2.s^{-1}$. Cette valeur étant très proche de celle de l'ion Ni^{2+} ($D_{Ni^{2+}}$ ($D_{Ni^{2+}} = 0,79\ 10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$ (18), il ne peut donc s'agir de la seule diffusion de cet ion, et la réaction chimique qui conduit à la formation de l'ion $NiOH^+$ n'a pas lieu au sein de la solution, ce qui n'exclut d'ailleurs pas l'intervention de cet ion à la surface de l'électrode.

En résumé, le schéma cinétique qui correspond à de telles hypothèses peut s'écrire :

$$A.\quad H^+ + e^- \rightleftarrows H_{ads}$$

$$B.\quad 2H_{ads} \rightleftarrows H_2 \uparrow$$

ou

$$H^+ + H_{ads} + e^- \rightleftarrows H_2 \uparrow$$

$$C.\quad Ni^{2+} + 2H_{ads} \rightleftarrows Ni + 2H^+$$

Les réactions parallèles B et C sont concurrentes. Elles expliquent la baisse de rendement constatée par de nombreux auteurs en milieu acide où le dégagement d'hydrogène est important. Elles permettent, d'autre part, de comprendre les résultats de YEAGER et collaborateurs[23] qui constatent, lors de la codécharge des ions H^+ et Ni^{2+} que, à pH et concentration identiques, le rendement en nickel est meilleur en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique. En effet, le milieu sulfurique présente une acidité potentielle plus élevée et le dégagement d'hydrogène correspondant est plus fort (cf. Annexe I).

Par conséquent, il est préférable d'utiliser des pH aussi élevés que possible et la composition des bains de nickelage utilisés dans l'industrie le montre, dans ce cas, la réaction de dépôt de nickel devient prépondérante. Cependant, le faible dégagement d'hydrogène qui persiste, conduit à une augmentation du pH interfacial pouvant conduire, comme l'ont constaté certains auteurs, à une précipitation d'hydroxyde. Ceci peut cependant être évité par la présence, dans le bain, d'une acidité potentielle importante (généralement sous forme de H_3BO_3, NH_4Cl) qui limite la variation de concentration de l'ion H^+ devant l'électrode.

A N N E X E I

ETUDE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'ION H^+ EN MILIEU SULFURIQUE

L'examen de la littérature montre que le problème de la diffusion des ions H^+ a surtout été envisagé dans les dépôts simultanés métal-hydrogène. Il semble que seuls BREITER et HOFFMANN[14] aient effectué une détermination expérimentale systématique de D_{H^+}. Mais l'interprétation de leurs résultats expérimentaux est très discutable car ils ne tiennent compte que de la concentration réelle des ions H^+, déterminée par mesure du pH.

En fait, en milieu H_2SO_4 - Na_2SO_4, la dissociation des ions HSO_4^- fournit aussi des ions H^+.

Le processus de décharge cathodique des ions H^+ est donc, dans ce milieu, du type chimique électrochimique (C.E.) envisagé par DELAHAY[27] :

- étape chimique $\quad HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$
- étape électrochimique $\quad H^+ + e^- \rightarrow H.$

On conçoit alors que l'ion HSO_4^- intervienne non seulement par sa constante de dissociation mais encore par son coefficient de diffusion.

Nous nous proposons de montrer, par une étude chronopotentiométrique, comment l'introduction de ces paramètres permet d'interpréter les résultats obtenus pour D_{H^+} en milieu sulfate.

a) - Conditions expérimentales.

Nous opérons sur électrode de platine de 0,52 cm^2 de surface active (valeur déterminée par réduction chronopotentiométrique de l'ion Fe^{3+} sur cette même électrode), dans une solution de Na_2SO_4 (C_1 mole.l^{-1}) H_2SO_4 (C_2 mole.l^{-1}). Le temps de transition τ est déterminé par extrapolation de REINMUTH sur la courbe e = f(t) ?

b) - Résultats expérimentaux et interprétation.

Considérons un mécanisme du type C.E. :

$$Y \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} O + C \qquad\qquad K = \frac{k_f}{k_b}$$

$$O + ne^- \rightarrow R$$

Dans ce schéma cinétique k_f et k_b sont les constantes de vitesse et K la constante d'équilibre entre les formes O et Y. Dans ce cas, la transition τ obtenue sur la courbe e = f(t), suit la loi (en supposant $D_Y = D_O = D$) :

$$2\, i\sqrt{\tau} = nf\sqrt{\pi D}\; C^\circ - i\sqrt{\pi}\,\frac{\operatorname{erf}\left|(k_f + k_b)^{1/2}\,\tau^{1/2}\right|}{K\sqrt{k_f + k_b}}$$

On remarque que, si la constante k_f est très grande, la quantité $\operatorname{erf}\left|(K_f + k_b)^{1/2}\,\tau^{1/2}\right|$ est égale à l'unité, quelle que soit la valeur de τ. Dans ce cas, par conséquent, la quantité $i\sqrt{\tau}$ est indépendante de i et cela, quel que soit i.

Or, dans le cas de la réduction cathodique de l'ion H^+ en équilibre avec HSO_4^-, nous avons observé que la quantité $i\sqrt{\tau}$ restait indépendante de l'intensité. Par conséquent, la constante de vitesse de la dissociation chimique de HSO_4^- est très grande devant celle de l'étape de transfert. C'est donc bien

l'acidité potentielle dans la solution :

$$|H^+|_{pot} = |H^+|_o + |HSO_4^-|_o$$

et non l'acidité réelle $|H^+|_o$ (mesurée par pHmétrie), qui fixe la valeur du temps de transition. Il n'est alors pas surprenant que le coefficient de diffusion en milieu sulfate, calculé à partir de l'acidité réelle, soit beaucoup trop fort, et cela même après correction d'activité sur la concentration $|H^+|_o$ [26].

D'autre part, pour un mécanisme C.E., le calcul aboutissant à la formule donnée par DELAHAY[25] n'est possible qu'en admettant que les coefficients de diffusion des espèces Y et O sont identiques. Il n'est pas concevable ici d'envisager l'égalité des coefficients D_{H^+} et $D_{HSO_4^-}$.

Il résulte des remarques ci-dessus que même lorsqu'on calcule par la loi de SAND le coefficient de diffusion en tenant compte de l'acidité potentielle, on n'obtient qu'une valeur moyenne $\bar{D}_{H^+}$ qui dépend des coefficients de diffusion individuels des deux ions.

c) - Détermination de $\bar{D}_{H^+}$ en fonction de D_{H^+} et $D_{HSO_4^-}$

Le calcul suivant précise la relation qui lie le coefficient $\bar{D}_{H^+}$ calculé et les coefficients de diffusion des ions H^+ et HSO_4^- .

Les coefficients D seront toujours corrigés pour tenir compte de la viscosité des solutions et ramenés à leur valeur $D_o = \frac{D\eta}{\eta_o}$ dans l'eau pure.

La réaction chimique étant très rapide par rapport à la réaction électrochimique, HSO_4^- est toujours en équilibre avec SO_4^{2-} et H^+ et on a :

$$\frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{K}$$

La concentration C_1 (Na_2SO_4) étant notablement plus grande que C_2 (H_2SO_4), il est possible d'admettre que l'activité $a_{SO_4^{2-}}$ ne dépend que de C_1. Le rapport ci-dessus garde donc, même sur l'électrode (x = o,t) une valeur constante $\phi(C_1)$ égale à sa valeur initiale (x, t=o), soit :

$$(1) \quad \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} \frac{(x,t)}{(x,t)} = \phi(C_1) \text{ avec } \phi(C_1) = \frac{2\,C_2 - |H^+|_o}{|H^+|_o}$$

Les ions H^+ et HSO_4^- sont faiblement concentrés. Leurs coefficients d'activité ne doivent donc pas être très différents et nous écrirons, en première approximation :

$$|HSO_4^-|_{(x,t)} = |H^+|_{(x,t)} \cdot \phi C_1$$

D'autre part, quels que soient x et t, nous avons :

$$|H^+|_{pot_{(x,t)}} = |H^+|_{(x,t)} + |HSO_4^-|_{x,t}$$

L'application de la deuxième loi de FICK, soit directement à l'acidité potentielle, avec le coefficient de diffusion moyen $\bar{D}^\circ_{H^+}$, soit séparément aux concentrations réelles $|H^+|_{(x,t)}$ et $|HSO_4^-|_{(x,t)}$ permet d'écrire :

$$\frac{\partial |H^+|_{pot}}{\partial t} = \bar{D}^\circ_{H^+} \quad \frac{\partial^2 |H^+|_{pot}}{\partial x^2} = \bar{D}^\circ_{H^+} \frac{\partial^2 |H^+|}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 |HSO_4^-|}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial |H^+|_{pot}}{\partial t} = D^\circ_{H^+} \frac{\partial^2 |H^+|}{\partial x^2} + D^\circ_{HSO_4^-} \quad \frac{\partial^2 |HSO_4^-|}{\partial x^2}$$

Si l'on tient compte de (1), on déduit :

$$\bar{D}^{\circ}_{H^+} = \frac{D^{\circ}_{H^+} + \phi(C_1)\, D^{\circ}_{HSO_4^-}}{1 + \phi(C_1)}$$

Le calcul de $D^{\circ}_{H^+}$ (loi de SAND) pour différentes valeurs de C_1 permet de calculer $D^{\circ}_{H^+}$ et $D^{\circ}_{HSO_4^-}$. On peut aussi, comme nous l'avons fait, admettre pour $D^{\circ}_{H^+}$ la valeur $7{,}2\ 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ trouvée en milieu chlorure et calculer $D^{\circ}_{HSO_4^{--}}$ pour chaque valeur de C_1.

Les tableaux I et II rassemblent les résultats obtenus quand on fait varier soit C_2, soit C_1. La fonction $\phi(C_1)$ y a été calculée sans correction d'activité* sur $|H^+|_o$ et $|HSO_4^-|_o$. D'autre part, une faible erreur sur le pH (quelques centièmes d'unité), entraîne une erreur importante sur $\phi(C_1)$. On peut le constater en comparant sur le tableau I des expériences qui devraient donner la même valeur pour $\phi(C_1)$. Les valeurs trouvées ne constituent donc qu'une première approximation et conduisent à $\bar{D}^{\circ}_{HSO_4^-} = 2{,}8\ 10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$.

* Ces résultats ont été obtenus sans correction d'activité en admettant que :

$$\frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{K} \not\equiv \frac{|HSO_4^-|}{|H^+|} = \phi(C_1) = \text{cste}$$

Si l'on ne fait pas cette approximation, on obtient :

$$\frac{|HSO_4^-|}{|H^+|} = \phi(C_1).\frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{HSO_4^-}}$$

γ_{H^+} et $\gamma_{HSO_4^-}$ étant les coefficients d'activité des ions H^+ et HSO_4^-. Ceux-ci étant des fonctions des concentrations, il n'est pas possible, en appliquant la deuxième loi de FICK à l'équation ci-dessus, d'obtenir une relation exploitable qui conduise à la

TABLEAU

[$C_1 = 10^{-1}$ mole.l^{-1} ; $\frac{\eta}{\eta_0} = 1{,}040$; $\varphi(C_1)$ sensiblement constant ; C_2 variable]

$C_2 \times 10^2$ (a)	$\lvert H^+ \rvert_{pot.} \times 10^2$ (b)	pH	$\lvert H^+ \rvert \times 10^3$ (b)	$\varphi(C_1)$	$i\sqrt{\tau}$ (c)	$\overline{D}$ (d)	$\overline{D}^0$ (d)
0,375	0,75	2,60	2,5	2,00	2,27	$4{,}21 .10^5$	$4{,}38 .10^5$
0,50	1	2,48	3,3	2,03	3,02	$4{,}22 .10^5$	$4{,}39 .10^5$
0,625	1,25	2,38	4,2	1,97	3,82	$4{,}32 .10^5$	$4{,}49 .10^5$
0,75	1,50	2,30	5,0	2,00	4,55	$4{,}25 .10^5$	$4{,}42 .10^5$
0,875	1,75	2,26	5,5	2,18	5,27	$4{,}18 .10^5$	$4{,}35 .10^5$
1	2	2,20	6,3	2,17	6,05	$4{,}21 .10^5$	$4{,}38 .10^5$
1,125	2,25	2,15	7,1	2,17	6,80	$4{,}22 .10^5$	$4{,}39 .10^5$

(a) mole.l^{-1}
(b) ion g l^{-1}
(c) mA .s$^{1/2}$
(d) cm^2.s^{-1}

TABLEAU

[C_1 et $\varphi(C_1)$ variables ; $C_2 = 0{,}5$ mole.l^{-1}]

C_1 (a)	$\frac{\eta}{\eta_0}$	pH	$\lvert H^+ \rvert \times 10^3$ (b)	$\varphi(C_1)$	$i\sqrt{\tau}$ (c)	$\bar{D}$ (d)	$\bar{D}^0$ (d)	$D^0_{HSO_4^-}$ (d)
0,1	1,040	2,52	3,00	2,33	2,89	$4{,}22.10^{-5}$	$4{,}39.10^{-5}$	$3{,}05.10^{-5}$
0,2	1,077	2,68	2,10	3,7[illegible]	2,66	$3{,}48.10^{-5}$	$3{,}75.10^{-5}$	$2{,}75.10^{-5}$
0,3	1,115	2,76	1,75	4,71	2,53	$3{,}26.10^{-5}$	$3{,}63.10^{-5}$	$2{,}80.10^{-5}$
0,4	1,143	2,81	1,55	5,48	2,47	$3{,}08.10^{-5}$	$3{,}52.10^{-5}$	$2{,}79.10^{-5}$
0,5	1,189	2,90	1,25	7,00	2,37	$2{,}85.10^{-5}$	$3{,}39.10^{-5}$	$2{,}80.10^{-5}$

(a) mole.l^{-1}

(b) ion.g l^{-1}

(c) mA.s$^{1/2}$

(d) cm^2 s^{-1}

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de J. LORENTZ[26] qui, par la méthode du disque tournant et la chronopotentiométrie, trouve $D_{HSO_4^-} = 1,9\ 10^{-5} cm^2\ s^{-1}$ dans Na_2SO_4 1 M. Le rapport $\frac{\eta}{\eta_o}$ de ce milieu étant égal à 25°C à 1,372, la viscosité de la solution de Na_2SO_4 1 M est donc 1,372 fois supérieure à celle de l'eau pure, ce qui conduit à $D^\circ_{HSO_4} = 2,6\ 10^{-5}\ cm^2 s^{-1}$, valeur très proche de celle que nous avons obtenue.

L'ensemble de ces résultats expliquent les différentes valeurs trouvées dans la littérature pour le coefficient de diffusion D_{H^+} en milieu sulfurique. Il y aura lieu, toutes les fois qu'intervient la diffusion de l'ion H^+ dans ce milieu de tenir compte de la présence de l'ion HSO_4^-. Plus généralement, il faudra, dans toute étude faisant intervenir la décharge de l'ion H^+, (et la variation de sa concentration au voisinage de l'électrode), tenir compte non du pH de l'électrolyte mais de l'acidité potentielle qu'il est susceptible de fournir.

A N N E X E II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les méthodes électrochimiques utilisées dans le présent mémoire ont fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, l'examen de la littérature montre que ces travaux font rarement état de la partie expérimentale qui permet leur mise en oeuvre. Les études fondamentales sont le plus souvent accompagnées d'un montage expérimental très schématique et peu détaillé.

Il nous a donc semblé intéressant de placer en annexe de ce mémoire, le détail des techniques expérimentales utilisées et l'ensemble du montage correspondant mis au point au laboratoire.

I - MONTAGES EXPERIMENTAUX COMMUNS A L'ENSEMBLE DES METHODES MISES EN OEUVRE

a) Montage électrique

Le montage électrique utilisé comprend quatre ensembles distincts :

- l'alimentation,
- l'ensemble des appareils de mesure,
- l'ensemble de commutation,
- la cellule d'électrolyse.

Alimentation électrique.

Elle est réalisée par un potentiostat dont les caractéristiques de puissance sont fixées par l'impédance de la cellule et l'intensité qui doit la traverser. Dans notre étude, l'intensité ne dépasse pas 50 mA et l'impédance de la cellule est de

l'ordre de quelques centaines d'ohms, c'est pourquoi nous avons utilisé un appareil Tacussel PRT 20 2X équipé d'un tiroir TTZ qui assure une correction automatique de la dérive du zéro. Ce potentiostat est couplé à un générateur de signaux arbitraires Tacussel de type G.S.A.T.P. qui permet d'obtenir, à la sortie du potentiostat, un signal composé de deux à huit segments de pente positive, négative ou nulle. Le nombre, l'amplitude, la base et la durée de chaque segment peuvent être préréglés.

Ensemble "Appareils de mesures".

Deux grandeurs sont mesurées au cours des expériences :

. mesures des tensions : la mesure de la tension de l'électrode de travail est faite à l'aide d'un millivoltmètre Tacussel Type S.G.E. couplé à un enregistreur potentiométrique SEFRAM, type Graphispot. Ce couplage permet d'utiliser la forte impédance d'entrée du millivoltmètre ($Z > 10^{12}$ Ω). La cellule ne risque donc pas d'être shuntée par une résistance trop faible qui pourrait perturber le déroulement de l'électrolyse.

Lorsque les variations de tension sont trop rapides pour être enregistrées sur un enregistreur potentiométrique classique, nous utilisons un oscilloscope Tektronix à mémoire, type 564B, équipé d'un tiroir différentiel 2A63 et d'une base de temps 2B67.

. mesures d'intensité : cette mesure est faite par enregistrement de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance de précision placée dans le circuit de l'électrode auxiliaire.

On peut, en outre, connaître la quantité d'électricité qui traverse la cellule, en disposant dans le circuit de l'électrode auxiliaire un intégrateur électronique Tacussel, type IG4.

En voltammétrie linéaire ou cyclique rapide, on utilise un oscilloscope Tektronix, type 564B, équipé de deux tiroirs différentiels 2A63.

Ensemble de commutation

Les méthodes utilisées nécessitent une commutation rapide et reproductible entre le potentiostat électrique et la cellule.

Nous avons mis au point au laboratoire, un ensemble de commutation qui permet de réaliser une telle opération. Nous avons, dans ce but, utilisé des relais S.E.T. rapides, à contacts secs, type 1.3.1C 09, montés en parallèles. Ces relais ont été sélectionnés pour avoir un temps de réponse identique, qui reste inférieur ou égal (rebondissement compris) à 0,7 ms. Ces relais sont maintenus en fonctionnement par une mémoire. Deux fonctions sont ainsi assurées :

- en position attente (A), le potentiostat débite sur une résistance de valeur comparable à celle de la cellule,

- en position travail (T) le débit se fait dans la cellule d'électrolyse.

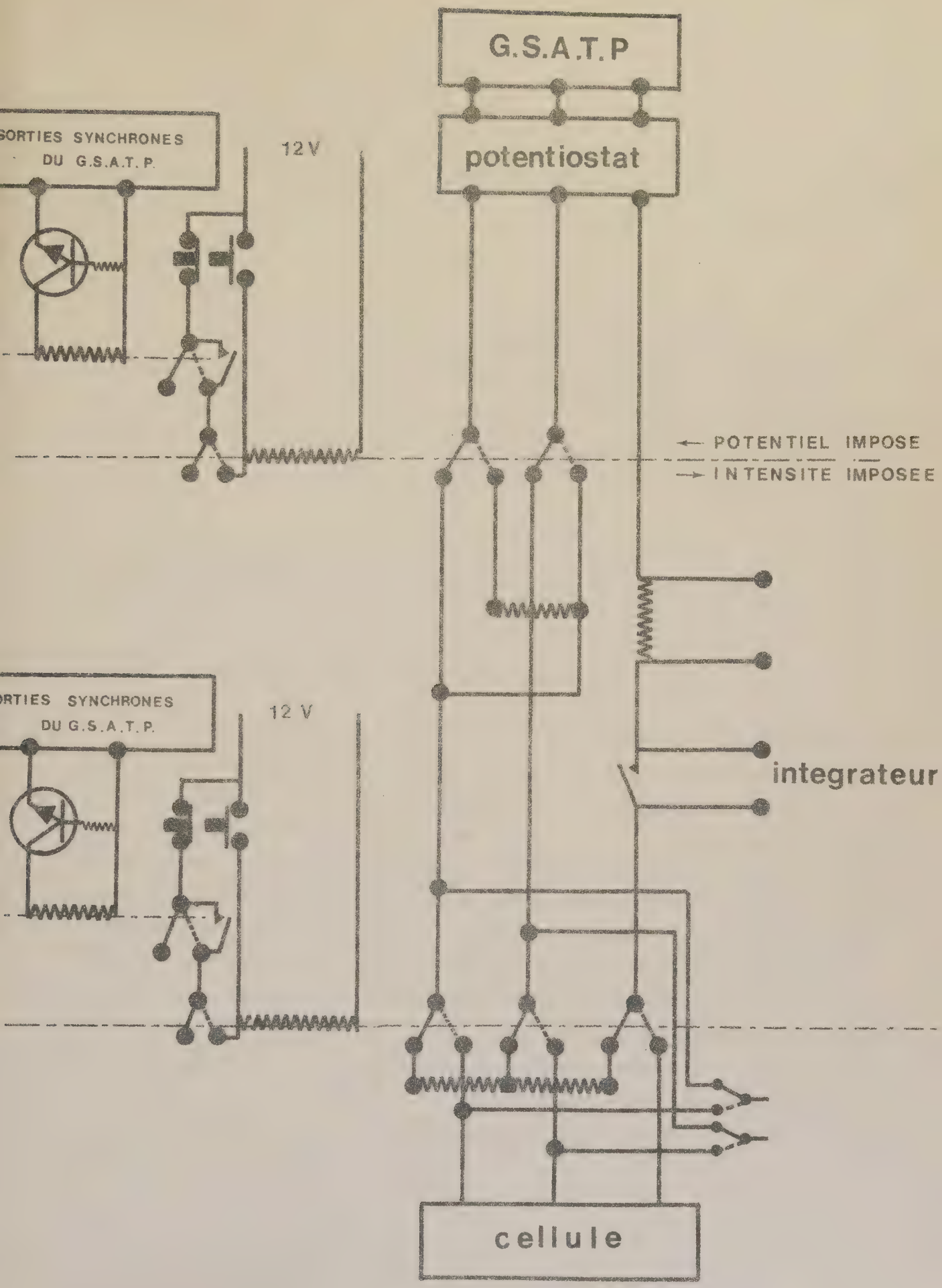
Une autre série de relais permet le passage d'une séquence potentiostatique (P) à une séquence intentiostatique (I). Le couplage des différentes mémoires avec les sorties synchrones du G.S.A.T.P. permet d'obtenir le déroulement automatique d'un programme de séquences.

b) Ensemble électrochimique

Cellule d'électrolyse.

La cellule est en verre, elle se compose de deux parties principales : le corps et le couvercle.

Le corps est formé de deux cylindres concentriques. L'espace compris entre ces deux cylindres, constitue une chemise étanche où circule de l'eau, à température constante, provenant d'un ultra-thermostat Colora.



ENSEMBLE DE COMMUTATION

Le couvercle présente des ouvertures à rodages coniques dans lesquels on peut adapter les électrodes. La distance entre les différentes électrodes est donc constante et reproductible.

Les électrodes.

Les électrodes qui ne nécessitent aucun traitement de surface particulier sont enrobées dans une résine synthétique, type Araldite DCY 280. Ceci permet de délimiter une surface plane de manière précise et reproductible et d'éliminer les phénomènes de bord.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DISPOSITIFS PARTICULIERS

a) Purification des électrolytes.

Les électrolytes utilisés contiennent de l'oxygène dissous. Une chronopotentiométrie effectuée sur une électrode de mercure permet de la mettre en évidence et d'en contrôler la concentration. Lorsque l'on fait barboter de l'azote dans la solution, ce gaz tend à chasser l'oxygène dissous. Cependant, nous avons constaté que cette élimination reste imparfaite, l'azote utilisé n'est pas pur et contient de l'oxygène. Nous avons donc purifié l'azote utilisé avant son introduction dans la cellule par passage du gaz dans un flacon laveur qui contient une solution de pyrogallol (50 cm^3 de KOH à 400 $g.l^{-1}$, 25 g de pyrogallol. Cette solution absorbe l'oxygène contenu dans l'azote[30]. La purification de l'électrolyte est alors efficace et la quantité d'oxygène dissous qui reste en solution devient après purification inférieure à 10^{-6} $mole.l^{-1}$.

b) Traitement et mesures de la surface des électrodes.

Les traitements chimiques et électrochimiques des électrodes peuvent modifier la nature et la concentration des espèces

chimiques présentés à leur surface (adsorption de substances étrangères, de gaz etc...). C'est pourquoi, nous n'avons utilisé que des traitements mécaniques qui consistent en un polissage de la surface du métal.

La surface de l'électrode est ensuite déterminée par chronopotentiométrie[31]. Cette méthode permet de déterminer la surface électrochimiquement active de l'électrode.

Lorsque les polissages sont effectués en présence d'agents organiques, (éluants pour pâtes diamantées, alcool etc...) les courbes e = f(t) se déplacent vers les tensions négatives. Par conséquent, seul un polissage mécanique à partir de papier abrasif suivi d'un rinçage à l'eau distillée permet d'obtenir des courbes qui ne présentent aucune polarisation supplémentaire due à l'adsorption d'agents tensioactifs à la surface du métal.

c) L'électrode tournante.

- Dispositif d'entraînement de l'électrode :

Le moteur qui assure la rotation de l'électrode est un moteur universel Prolabo. Ce moteur tourne à la vitesse constante de 3000 $tr.mn^{-1}$. L'axe de ce moteur est prolongé par un cône entraînant par frottement, une roue, au centre de laquelle se trouve un axe creux vertical muni d'un mandrin sur lequel s'adapte l'électrode cylindrique.

- L'électrode :

Cette électrode est constituée d'un cylindre de métal enrobé d'un manchon d'araldite et surmonté d'un cylindre de verre. Elle s'adapte sur le mandrin de l'axe creux entraîné par le moteur.

- La partie supérieure de l'axe creux porte un miroir à facettes sur lequel est dirigé un faisceau lumineux qui, par réflexion, éclaire une photo-résistance. La variation de la différence de potentiel aux bornes de la photorésistance permet de vérifier la stabilité de la vitesse de rotation de l'électrode. Elle permet, en outre, de déterminer cette vitesse avec une précision de l'ordre de 1 %.

C O N C L U S I O N

L'ensemble de ce travail nous a permis de montrer que lors du dépôt électrolytique du nickel, si la concentration de l'ion H^+ à l'électrode reste à une valeur proche de celle de l'électrolyte, le courant qui traverse la cellule est indépendant de la concentration de l'ion nickel dans la solution. Nous avons en outre constaté que la quantité de nickel déposé dans ces conditions peut atteindre jusqu'à 75 % de la quantité totale d'électricité utilisée lors de l'électrolyse (chapitre I).

Ces résultats nous ont conduit à proposer, pour le dépôt du nickel, un mécanisme de réduction chimique de l'ion Ni^{2+} par de l'hydrogène préalablement formé par réduction cathodique de l'ion H^+. En outre, des études effectuées par voltammétrie et chronopotentiométrie, nous ont permis de montrer que la réduction de l'ion H^+ sur cathode de nickel conduit à la formation de plusieurs phases hydrogénées du métal (chapitre II).

Seules ces phases et non l'hydrogène moléculaire participent à la réduction chimique de l'ion Ni^{2+} (chapitre III).

L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer un mécanisme de dépôt du nickel dont nous rappelons les étapes :

$$H^+ + e^- \rightarrow Hads$$

$$Hads + H^+ + e^- \rightarrow H_2\uparrow$$

ou

$$2Hads \rightarrow H_2\uparrow$$

$$Ni^{2+} + 2Hads \rightarrow Ni + 2H^+$$

Cette dernière étape peut être précédée de la formation d'un ion $NiOH^+$ à l'interface électrode-solution.

B I B L I O G R A P H I E

1. R. BOETTGER
Annalen der Chemie, 1843, 47, p. 432

2. R.N. ADAMS
Electrochemistry at solid electrode
M. DEKKER, Inc. New-York (1959)

3. R. WIART
Oberfläche. Surface, 1968, 9, p. 213

4. R.K. DORSCH
J. Electroanal. Chem., 1969, 21, p. 195

5. V.G. LEVICH
Physicochemical Hydrodynamics
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962

6. J. MATULIS et R. SLIZYS
Electrochim. Acta, 1964, 9, p. 1177

7. R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA et J.J. PODESTA
Electrochim. Acta, 1969, 14, p. 551

8. K.E. HEUSLER et GAISER. L
Electrochim. Acta, 1968, 13, p. 59

9. A. EUKEN et W. HUNSMANN
Z. Physik. Chem., 1939, B, 44, p. 163

10. Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et M. SMIALOWSKI
J. Electrochem. Soc., 1963, 110, p. 444

11. J.L. WEININGER et BREITER
J. Electrochem. Soc., 1964, 111, p. 707

12. T.C. FRANKLIN et H.V. DSON
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, p. 568

13. SEVCIK Collection Czech.
Chem. Commun., 1948, 13, p. 349

14. M. BREITER
J. Electroanal. Soc., 1962, 109, p. 42

15. F.G. WILL et C.A. KNORR
Z. Electrochem., 1962, 64, p. 258

16. R.V. BUCUR
J. Electroanal. Chem., 1965, 10, p. 8

17. K. ARNOLD et K.J. VETTER
Z. Electrochem. Soc., 1961, 108, p. 515

18. R. PARSONS
Handbook of Electrochemical constants
Butterworths, London, 1959

19. V. BAGOTSKY
Zh. Fiz. Khim., 1948, 22, p. 1466

20. M.A. WOOLF
J. Phys. Chem., 1960, 64, p. 481

21. M. Von STACKELBERG et M. PILGRAM
Coll. Czech. Chem. Commun, 1960, 25, p. 2974

22. R. LANDSBERG, M. GEISSLER et S. MULLER
Z. Chem., 1961, p. 169

23. J. YEAGER, J.P. CELS, E. YEAGER et F. HOVORKA
J. Electrochem. Soc., 1960, 196, p. 328

24. W. REINMUTH
Anal., Chem., 1961, 36, p. 322

25. P. PASCAL
Nouveau traité de Chimie Minérale, 17, 1963

26. M. BREITER et K. HOFFMANN
Z. Elektrochem., 1960, 64, p. 462

27. P. DELAHAY et T. BERZINS
J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, p. 2486

28. Y. MIYOSHI et W.J. LORENTZ
Ber. Bunsen, Ges. Physik. Chem., 1970, 74, p. 412

29. G. CHARLOT, D. BEZIER
Analyse quantitative minérale, 1955, (Masson Editeurs)

30. S. BRUCKENSTEIN et T.O. ROUSE
J. Anal. Chem., 1964, 10, p. 2039

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 6 décembre

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale